23/2/96

Universidade de São Paulo Instituto de Física

SBI-IFUSP

305M810T2387

"Estrutura Eletrônica de Impurezas Isoladas de Boro e dos Pares de Impurezas Boro-Silício e Metal de Transição-Vacância em Cristal de GaAs"

Ecio José França

Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo, para obtenção do Título de Doutor em Física do Estado Sólido.

Orientadora: Profa. Dra. Lucy V.C. Assali

Ecio José França
Prof. Ibero Luiz Caldas
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

**Trabalho financiado por
CAPES e CNPq**

**São Paulo
1996**

Universidade de São Paulo

Instituto de Física

"Estrutura Eletrônica de Impurezas Isoladas de Boro e dos Pares de Impurezas Boro-Silício e Metal de Transição-Vacância em Cristal de GaAs"

Ecio José França

Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo, para obtenção do Título de Doutor em Física do Estado Sólido.

Orientadora: Profa.Dra. Lucy V.C. Assali

Banca Examinadora:

Prof.Dr. Adalberto Fazzio (Presidente-IFUSP)

Prof.Dr. Eliermes Menezes (IFGW-UNICAMP)

Prof.Dr. Hélio Chacham (ICEx-UFMG)

Prof.Dr. José Roberto Leite (IFUSP)

Prof.Dr. Paulo Daniel Emmel (UFSCAR)

***Trabalho financiado por
CAPES e CNPq***

***São Paulo
1996***

FICHA CATALOGRÁFICA

**Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo**

França, Ecio José

**Estrutura eletrônica de impurezas isoladas de Boro e
dos pares de impurezas Boro-Silício e metal de transição-
vacância em cristal de GaAs. São Paulo, 1996.**

**Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo.
Instituto de Física. Departamento de Física dos materiais
e mecânica.**

**Área de Concentração: Física do Estado Sólido
Orientador: Profa. Dra. Lucy Vitória Credidio Assali**

**Unitermos: 1. Arseneto de Gálio; 2. Estrutura eletrônica
de defeitos complexos; 3. Defeitos complexos de Boro e
Silício; 4. Defeitos complexos de metal de transição e
vacância; 5. Aglomerados moleculares.**

USP/IF/SBI-02/96

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer à todos que direta ou indiretamente contribuíram com esse trabalho e em especial a:

- *Profa. Lucy pela orientação;*
- *Prof. Adalberto pelas valiosas discussões;*
- *À família pelo apoio que nunca negou;*
- *Ao Iran pela digitação da tese;*
- *Aos desenhistas do Instituto;*
- *À CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.*

ABSTRACT

We report results for electronic properties related to complex defects in GaAs. The self-consistent-field electronic structure calculations were performed by using the multiple-scattering $X\alpha$ method within framework of Watson-sphere-terminated molecular cluster model. We have simulated, first, the electronic states of the 26-atom clusters: $26T_d/I_{As}$ (tetrahedral interstitial As centered cluster), $26T_d/I_{Ga}$ (tetrahedral interstitial Ga centered cluster) and $26C_{3v}$ (trigonal cluster centered in the middle of a Ga-As bond). These calculations were performed in order to define the band edges of the perfect GaAs crystal. Second, the electronic structure of the B_{As} (substitutional boron impurity in T_d symmetry), $B_{As}-Si_{Ga}$ (first neighbors defect pair in C_{3v} symmetry which consist of an interstitial boron replace As and the silicon replace Ga), $B_{I_{Ga}}$ (interstitial boron in C_{3v} symmetry), and $B_{I_{Ga}}-Si_{Ga}$ (first neighbors pair in C_{3v} symmetry which consist of an interstitial boron and a substitutional silicon). Third, the electronic structure of the transition metal (TM) - arsenic vacancy ($\mathcal{V}_{As}$) defects complexes in C_{3v} symmetry with $TM = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$. These class pairs are built by the TM impurities replaces a Ga atom and is a first neighbors as vacancy.

We demonstrated that complexes physical properties are related to different types of interactions between impurities and among impurities and host atoms. Furthermore, the judicious analyses made here gave a new insight in understanding of impurities interactions in GaAs.

RESUMO

Apresentamos aqui resultados de propriedades eletrônicas relacionadas à defeitos complexos em GaAs. Os cálculos autoconsistentes da estrutura eletrônica foram feitos usando o método do espalhamento múltiplo $X\alpha$ junto com o modelo do aglomerado molecular e com os orbitais de superfície saturados com a esfera de Watson.

Simulamos, primeiro, os estados eletrônicos dos aglomerado de 26 átomos: $26Td/I_{As}$ (aglomerado centrado em um interstício tetraédrico de As), $26Td/I_{Ga}$ (aglomerado centrado em um interstício tetraédrico de Ga) e $26C_{3v}$ (aglomerado trigonal centrado no meio de uma ligação entre um As e um Ga). Esses cálculos foram feitos para definir os limites das bandas do cristal do GaAs. Segundo, a estrutura eletrônica do B_{As} (impureza substitucional de boro, em simetria Td), $B_{As}-Si_{Ga}$ (complexo de defeitos primeiros vizinhos, em simetria C_{3v} , no qual o boro substitui um As e o silício substitui um Ga), $B_{I_{Ga}}$ (impureza intersticial de boro, em simetria Td) e $B_{I_{Ga}}-Si_{Ga}$ (impureza intersticial de boro primeiro vizinho de um silício substitucional a um gálio, em simetria C_{3v}). Terceiro, a estrutura eletrônica de defeitos complexos metal de transição (MT) - vacância de As ($\mathcal{V}_{As}$), em simetria C_{3v} , com $MT = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ e Cu . Essa categoria de pares foi construída com a impureza MT substituindo um átomo de Ga primeiro vizinho de uma vacância de As ($MT_{Ga}-\mathcal{V}_{As}$).

Demonstramos que as características físicas dos complexos estão relacionadas aos diferentes tipos de interação entre defeitos e entre defeitos e átomos hospedeiros. A análise cuidadosa que fizemos aqui gerou um novo enfoque para o estudo das interações das impurezas no GaAs.

CAPÍTULO 5 - DEFEITOS COMPLEXOS METAL DE TRANSIÇÃO-VACÂNCIA

$(MT_{Ga^{-9}As})$ EM CRISTAL DE GaAs	136
5.1. Introdução	136
5.1.1. Sistema GaAs:V	144
5.1.2. Sistema GaAs:Cr	148
5.1.3. Sistema GaAs:Mn	154
5.1.4. Sistema GaAs:Fe	155
5.1.5. Sistema GaAs:Co	156
5.1.6. Sistema GaAs:Ni	157
5.1.7. Sistema GaAs:Cu	158
5.2. Estrutura Eletrônica dos Sistemas Complexos $MT_{Ga^{-9}As}$ em GaAs	160
5.2.1. Estrutura Eletrônica dos Aglomerados $26C_{3V}/Mn_{Ga}$ $26C_{3V}/Mn_{Ga^{-9}As}$ e $26C_{3V}/Cu_{Ga^{-9}As}$	162
5.2.2. Tendências Químicas para o Sistema GaAs: $MT_{Ga^{-9}As}$ com $MT = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ e Cu	176
5.3. Sumário e Conclusões	202

CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES GERAIS E PROPOSTAS DE CONTINUIDADE 206

REFERÊNCIAS	215
-------------------	-----

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO GERAL

Os materiais com maior importância tecnológica são, atualmente, os materiais semicondutores. Esses materiais são a base da indústria eletro-eletrônica e opto-eletrônica que como é sabido, têm grande alcance no cotidiano de cada um de nós e uma crescente importância econômica.

Na tecnologia desses materiais a presença de defeitos e impurezas na rede cristalina, naturais ou introduzidas cuidadosamente, é que determina as propriedades elétricas, ópticas e magnéticas desses sólidos. As imperfeições introduzidas no semicondutor quebram a simetria translacional (estrutura periódica) e, eventualmente, são responsáveis pelo aparecimento de níveis de energia situados na faixa proibida ("*gap*") do cristal. O papel desempenhado pela impureza/defeito depende do estado eletrônico introduzido, da concentração de impurezas ativas e da natureza de outras impurezas presentes no cristal. A crescente complexidade dos dispositivos eletro-eletrônicos e opto-eletrônicos criou uma forte demanda para o desenvolvimento de novas técnicas de crescimento, preparação e caracterização de materiais semicondutores, visando a obtenção de materiais mais puros e com propriedades extremamente controladas. Como consequência disso, atualmente existe um grande interesse na compreensão da fenomenologia de defeitos e impurezas pontuais, os quais são classificados como centros que produzem níveis rasos ("*shallow levels*") ou níveis profundos ("*deep levels*").

Os centros classificados como rasos influem diretamente na condutividade do material e se caracterizam por apresentarem uma função de onda bastante distribuída, podendo ser introduzidos em altas concentrações. Tais níveis de energia localizam-se na faixa proibida e próximos (da ordem de meV) do fundo da faixa de condução (níveis doadores rasos-semicondutores tipo n, como por exemplo Si em GaAs) ou do topo da faixa de valência (níveis aceitadores rasos-semicondutores tipo p, como por exemplo C ou Zn em GaAs). Em geral, esses centros são impurezas substitucionais de átomos pertencentes às colunas à direita e à esquerda, na tabela periódica, da coluna do átomo hospedeiro. A descrição teórica de tais impurezas é feita de maneira

satisfatória pela teoria da massa efetiva desenvolvida por *Kohn e Luttinger*^(1,2). Essencialmente, esse modelo trata a ionização dos átomos substitucionais como um problema hidrogênico em um meio dielétrico. Essa aproximação utiliza a constante dielétrica do meio ($\epsilon \sim 10$) e associa aos portadores de carga uma pequena massa efetiva ($m^* \sim 10^{-2}m_e$).

Os centros classificados como profundos envolvem os defeitos pontuais, as impurezas substitucionais e intersticiais, os antisítios e os complexos formados pela combinação de impurezas e/ou defeitos. Estes centros podem ser naturais ao semicondutor ou introduzidos por dopagem durante o crescimento, por difusão em alta temperatura, por tratamento térmico, por irradiação com partículas subatômicas ou fótons, por implantação iônica, etc. Quando introduzidos, mesmo em pequenas concentrações, alteram de maneira significativa as propriedades do material, influenciando na vida média dos portadores de carga, atuando como catalizadores na recombinação de pares elétron-buraco ou como armadilhas ("*traps*"). Na tecnologia de arseneto de gálio semi-isolante (Si-GaAs, $\rho \sim 10^7$ - $10^9 \Omega\text{cm}$), por exemplo, a dopagem do material com Cr (da ordem de 0,2-0,5ppm) dá origem a um nível aceitador profundo, localizado em $E_v + 0,72\text{eV}$ (onde E_v designa o topo da faixa de valência), que compensa os doadores rasos típicos (Si, S, Se e Te em concentrações na faixa de 10^{15} - 10^{17}cm^{-3}) em crescimento *Czochralski por Encapsulamento Líquido* (LEC - "*Liquid Encapsuled Czochralski*") e *Bridgman Horizontal* (HB - "*Horizontal Bridgman*"), o qual fixa o nível de Fermi próximo ao meio da banda proibida⁽³⁾.

Os centros profundos apresentam uma função de onda bastante localizada e os níveis eletrônicos associados situam-se na faixa proibida e distantes (da ordem de eV) de suas fronteiras. Devido a natureza localizada dos estados profundos, as teorias do tipo massa efetiva não são apropriadas para caracterizá-los. As propriedades físicas dos centros profundos são governadas pela natureza e magnitude da interação entre eles e sua vizinhança, constituída pelos átomos do cristal hospedeiro.

Tratamentos teóricos modernos usados para estudar esses defeitos em semicondutores geralmente começam com uma solução aproximada da equação de Schrödinger apropriada para um modelo aproximado do defeito e seu ambiente. A solução exata da equação de Schrödinger, embora

ideal, é impossível de ser obtida devido as atuais limitações da capacidade de simulação computacional. Assim, a solução aproximada tem como função completar ou guiar os estudos experimentais, que por sua vez completam e guiam a modelagem teórica.

Um método de cálculo teórico de estrutura eletrônica, a rigor, gera dois tipos de resultados: (i) funções de onda e energias de uma partícula; (ii) energias totais com respeito às posições atômicas. As energias eletrônicas de uma partícula podem fornecer uma conexão com técnicas experimentais, tais como *Ressonância Paramagnética Nuclear* (EPR - "*Electron Paramagnetic Resonance*"), *Ressonância Magnética Nuclear* (NMR - "*Nuclear Magnetic Resonance*"), *Espectroscopia de Transiente de Nivel Profundo* (DLTS - "*Deep Level Transient Spectroscopy*"), *Espectroscopia de Absorção Óptica* (OA - "*Optical Absorption*") e *Espectroscopia de Emissão Luminescente* (PL - "*Photoluminescence*"); que são usadas para estimar posições de níveis eletrônicos e regras de seleção, spin eletrônico do centro e funções de onda e suas interações com a vizinhança. As superfícies de energia total podem ser usadas para determinar a geometria de equilíbrio (configuração geométrica mais estável-energia mais baixa) e possíveis geometrias meta-estáveis. Com isso podem ser estimadas as barreiras de migração e reorientação e as energias de formação. Além disso, através da segunda derivada no mínimo da curva de energia potencial, pode-se estimar frequências vibracionais que permitem comparações com estudos de *Espectroscopia de Modos Locais Vibracionais* (LVM - "*Local Vibrational Modes*") e *Raman*, muito úteis na caracterização de defeitos leves, sem atividade elétrica ou magnética. Os tratamentos computacionais usados para estudar defeitos profundos em semicondutores podem ser divididos em três categorias: aglomerado molecular, super-célula e *função de Green*.

Em cálculos que utilizem o modelo de aglomerado molecular, o defeito e o ambiente cristalino são simulados por um fragmento finito do sólido. Para prevenir os efeitos indesejáveis dos estados de superfície do aglomerado, condições de contorno adequadas devem ser utilizadas. Em geral, a saturação dos orbitais de superfície é feita por átomos de hidrogênio. O tamanho do aglomerado é determinado pelos objetivos do cálculo. A geometria do aglomerado é determinada pela localização do defeito(4-11).

Cálculos utilizando o tratamento da super-célula utilizam um aglomerado contendo o defeito e o ambiente cristalino ao seu redor; diferem de cálculos chamados de aglomerado pelo fato de não serem necessários os saturantes, uma vez que condições periódicas de contorno são aplicadas, de maneira que a célula unitária aumentada seja reproduzida, preenchendo todo o espaço e obedecendo ao teorema de Bloch⁽¹²⁻¹⁶⁾. Esse "*arranjo periódico de defeitos pontuais*" permite o cálculo da energia por unidade de célula de um cristal contendo uma coleção de defeitos ao invés de um simples defeito isolado. Com isso, a simulação computacional é feita utilizando-se métodos convencionais de estrutura de faixas. Um dos problemas desse tipo de método é que os defeitos localizados em super-células vizinhas interagem entre si originando uma pequena dispersão dos níveis do defeito ($\sim 10^{-1}$ eV). Para prevenir ou mesmo tornar negligenciável a interação entre defeitos, deve-se incluir o maior número possível de átomos do cristal hospedeiro na célula unitária aumentada. Em princípio a existência ou não de interação entre defeitos localizados em células vizinhas pode ser testada aumentando-se o volume da super-célula até que a energia encontrada tenha convergido. Uma variação dessa aproximação é o método do aglomerado cíclico, o qual tipicamente usa uma super-célula, mas o resultado do cálculo é obtido somente no ponto $K = 0$ da *zona de Brillouin*⁽¹⁷⁾.

O terceiro método para simular defeitos profundos é o método da *função de Green*, o qual rearranja a *equação de Schrödinger* para o defeito e o ambiente cristalino ao seu redor, expresando-a em termos da *função de Green* (diferença de energia potencial, com e sem defeito, como função da posição dos átomos). O problema torna-se solúvel se é assumido que o potencial do defeito é diferente de zero somente a uma pequena distância do defeito, para a qual é assumido que a rede cristalina é perturbada até os primeiros ou segundos vizinhos do defeito⁽¹⁸⁻²¹⁾. Esse tipo de método é muito menos transparente fisicamente do que os outros dois que mencionamos anteriormente e quase não tem sido utilizado, recentemente, para o estudo de defeitos profundos em semicondutores.

Em nosso trabalho estudamos algumas propriedades físicas de defeitos complexos em cristais de arseneto de gálio (GaAs) utilizando o modelo do aglomerado molecular. O método que utilizamos é o "*espalhamento múltiplo- $X\alpha$* " ($EM-X\alpha$)^(22,23) com a saturação dos orbitais de

superfície feita utilizando-se a *esfera de Watson*⁽²⁴⁾. O *EM-X α* é um método do tipo celular com a energia de "exchange" calculada por aproximação local⁽³³⁾. Foi usado com sucesso no estudo de defeitos profundos em semicondutores^(9-11,24,26-30).

Para o estudo dos complexos (pares de defeitos) tivemos que simular, inicialmente, a estrutura eletrônica dos aglomerados perfeitos, os quais são compostos somente de átomos hospedeiros. Estes aglomerados são utilizados, posteriormente, como referência na análise dos resultados da estrutura eletrônica dos aglomerados com impurezas. Dessa forma na seção 3.3 foram simulados dois aglomerados chamados $26\text{Td}/\text{I}_{\text{Ga}}$ (com centro no interstício de gálio) e $26\text{Td}/\text{I}_{\text{As}}$ (com centro no interstício de arsênio). Esses aglomerados perfeitos são utilizados como referência na análise da simulação de defeitos do tipo intersticial tetraédrico ou de pares do tipo substitucional-intersticial. Na seção 3.4 simulamos um aglomerado chamado $26\text{C}_{3\text{V}}$ (com centro em uma ligação de um átomo de As com um átomo de Ga) que é utilizado como referência no estudo de pares de defeitos do tipo substitucional-substitucional.

Os defeitos que estudamos foram escolhidos levando-se em conta a compatibilidade com o método e a importância (sob o ponto de vista da ciência básica) destes problemas. Dessa forma, estudamos dois grupos de defeitos complexos: defeitos complexos relacionados a boro e defeitos complexos do tipo metal de transição-vacância.

O interesse no estudo da estrutura eletrônica dos defeitos complexos relacionados a boro em GaAs cresceu nos últimos anos devido à obtenção do chamado Si-GaAs não dopado⁽³⁰⁾. Observou-se que cristais de GaAs crescidos pela técnica *LEC* em cadinho de *nitreto de boro pirolítico (pBN)* apresentavam excelentes propriedades semi-isolantes ($\rho \sim 10^8 \Omega\text{cm}$) e estabilidade térmica. Constatou-se que os átomos de boro do cadinho difundiam-se pelo cristal e que, realmente era o boro o responsável pela característica semi-isolante. Posteriormente, observou-se que a dopagem com Al melhorava esta característica pois aumentava a difusibilidade dos átomos de boro aumentando, portanto, a sua concentração. A técnica experimental mais utilizada na caracterização do sistema GaAs:B tem sido a espectroscopia infravermelha de *Modos Locais Vibracionais (LVM)*. Nesta técnica observa-se a absorção, na região do infravermelho, dos estados vibrônicos do defeito.

Para impurezas do tipo leves (massa atômica menor do que a dos átomos hospedeiros), as energias dos modos locais dos defeitos estão distantes das energias dos modos locais dos átomos do cristal hospedeiro, permitindo uma fácil identificação das linhas de absorção. Para o boro a técnica ainda é favorecida pela existência de isótopos. Assim, a relação entre as abundâncias isotópicas do ^{11}B e ^{10}B (4:1) permite uma identificação inequívoca das linhas de absorção relacionadas ao boro. Observou-se que a maior parte do boro presente no cristal ocupa o sítio do átomo de Ga (B_{Ga}). Como o boro é isoeletrônico com o gálio, o centro B_{Ga} não apresenta atividade elétrica. Constatou-se também a presença de boro ocupando o sítio do átomo de arsênio (B_{As}). Com a valência do átomo de boro diferindo em dois elétrons da valência do As do cristal hospedeiro, o centro B_{As} deve se comportar como um duplo aceitador com uma função de onda com forte caráter p. De fato, observou-se uma forte relação entre o duplo aceitador 78/203meV e o centro B_{As} e, atualmente, supõe-se que a transição $\text{B}_{\text{As}}^- / \text{B}_{\text{As}}^0$ corresponda ao duplo aceitador 78meV e a transição $\text{B}_{\text{As}}^{--} / \text{B}_{\text{As}}^-$ corresponda ao aceitador simples 203meV⁽⁷²⁾. Assim, o centro B_{As} compensaria os doadores rasos (tipo Si ou vacância) e o defeito profundo EL2 (As_{Ga}) fixando o *nível de Fermi* no meio do "gap" ou abaixo, dependendo da concentração de boro. A *espectroscopia LVM* constatou a presença de defeitos complexos $\text{B}_{\text{As}}\text{-Si}_{\text{Ga}}$, mostrando que o centro B_{As} tem uma forte tendência para formar complexos do tipo doador-aceitador. Apesar dos avanços na modelagem de defeitos relacionados ao boro em GaAs, podemos dizer com segurança que nada é conclusivo. Cálculos teóricos recentes tem mostrado que o centro B_{As} é possivelmente um defeito tipo U-negativo (a transição aceitadora apresenta energia mais baixa que a transição doadora) e apresenta uma forte distorção do tipo *Jahn-Teller*^(88,89,211). Se for assim, a identificação experimental do centro B_{As} é incorreta e sua geometria desconhecida. Também é grande a curiosidade sobre a forte dependência da concentração do centro B_{As} (e das suas transições) com a energia e intensidade da excitação luminosa. O processo de fotoconversão do centro B_{As} , apresenta fotocondutividade persistente que é um problema muito interessante^(78,87) e ainda pouco estudado. Como a origem das diversas linhas *LVM* relacionadas à impurezas de boro é pouco compreendida, estes centros são fortes candidatos à estudos de estrutura

eletrônica e de modos vibracionais. Além do mais, não existe, até hoje, uma identificação positiva de um sinal *EPR* relacionado ao boro⁽⁸⁶⁾.

Com a intenção de contribuir para a elucidação deste problema estudamos no capítulo 4 a estrutura eletrônica de vários centros relacionados à impureza de B em GaAs:

- Centro B_{As} : para simularmos este centro utilizamos um aglomerado perfeito de 17 átomos com centro em um átomo de As e substituímos o átomo central por um átomo de B (em simetria Td). Este sistema é rotulado $17Td/B_{As}$ e nossos resultados são apresentados na seção 4.2.1.
- Centro $B_{As-Si_{Ga}}$: na simulação teórica deste centro utilizamos um aglomerado perfeito de 26 átomos com centro na ligação entre um átomo de As e um átomo de Ga e substituímos o As por um átomo de B e o Ga por um átomo de Si (simetria C_{3v}). Este sistema é rotulado de $26C_{3v}/B_{As-Si_{Ga}}$ e os resultados são apresentados na seção 4.2.2.
- Centro $B_{I_{Ga}}$: na simulação teórica deste centro utilizamos um aglomerado perfeito de 26 átomos com centro no interstício tetraédrico do Ga e colocamos um átomo de B neste interstício (simetria Td). Este sistema é rotulado $27Td/B_{I_{Ga}}$ e os resultados são apresentados na seção 4.3.1.
- Centro $B_{I_{Ga}} - Si_{Ga}$ na simulação teórica deste centro utilizamos um aglomerado perfeito de 26 átomos com centro no interstício tetraédrico do Ga; colocamos um átomo de B no interstício e substituímos um átomo de Ga, primeiro vizinho do interstício, por um átomo de Si (simetria C_{3v}). Este centro é rotulado $27C_{3v} / B_{I_{Ga}} - Si_{Ga}$ e os resultados são apresentados na seção 4.3.2.

As impurezas de *metal de transição (MT)* em compostos III-V são estudadas a mais de um quarto de século e hoje em dia é consenso de que elas ocupam o sítio do cátion. Esses centros profundos são onipresentes, multicarga, multinível, agindo como doadores ou aceitadores. Sua presença causa um grande impacto nas propriedades ópticas, de transporte e magnéticas do material semiconductor⁽⁹¹⁻¹⁰⁰⁾.

A primeira e mais importante aplicação prática das impurezas de *MT* foi seu papel como compensadora de doadores rasos em semicondutores III-V. Dessa forma, Cr é usado como dopante em GaAs para se obter material *semi-isolante (SI)*, com resistividade na faixa de

10^7 - $10^9 \Omega \text{cm}$. Sabe-se que o nível aceitador $\text{Cr}_{\text{Ga}}^-(d^4)/\text{Cr}_{\text{Ga}}^0(d^3)$ situado em $E_v+0,74\text{eV}$ compensa os doadores rasos e fixa o nível de Fermi em $E_v+0,74\text{eV}$. Infelizmente, o sistema GaAs:Cr tem pouca estabilidade térmica e sob temperaturas da ordem de 700°C muda para condutividade tipo-p ou eventualmente tipo-n. Nessas temperaturas, o Cr migra para a superfície e os efeitos observados são principalmente devidos a estados de superfície.

Para superar a pouca estabilidade térmica do sistema GaAs:Cr , passou-se a dopar o material com Cr e In. O In, sem atividade elétrica no GaAs, enrijece a matriz hospedeira, dificultando a existência de defeitos extensos (deslocações) e bloqueando o processo de difusão de Cr para a superfície. Assim, o sistema GaAs:Cr,In constitui um material *SI* com estabilidade térmica superior.

Recentemente, iniciou-se o uso da dopagem com vanádio (*V*) para se obter um material *SI* e com estabilidade térmica superior ao sistema GaAs:Cr . Sabe-se que a transição $\text{V}_{\text{Ga}}^-(d^3)/\text{V}_{\text{Ga}}^0(d^2)$ é responsável por um nível em $E_C-0,15\text{eV}$ (onde E_C designa o fundo da banda de condução), e desse modo a compensação com vanádio não se dá pelo seu caráter aceitador. Acredita-se que ele neutraliza quimicamente as impurezas doadoras e que a compensação se dá via defeito $\text{EL2}(\text{As}_{\text{Ga}})$ em $E_C-0,75\text{eV}$. Outro fato interessante relacionado às impurezas de *MT* é a observação experimental recente de que o estado fundamental do ion V^{2+} isolado é de baixo spin. Se for assim, a impureza isolada de vanádio em estado de carga duas vezes positiva seria o primeiro sistema do tipo $\text{GaAs:MT}_{\text{Ga}}$ de baixo spin^(128,129). Observou-se ainda que os sistemas $\text{GaAs:MT}_{\text{Ga}}$ são fortemente acoplados a rede e, portanto, estão sujeitos à distorções do tipo *Jahn-Teller* (estático e dinâmico) e à *tensões randômicas* ("random-strains").

Existem, na literatura, vários resultados de cálculos teóricos de estrutura eletrônica de impurezas de *MT* em GaAs^(35,39,99,100). Entretanto, como têm sido reportadas evidências experimentais inequívocas da existência de formação de pares de impurezas de *MT*-vacância de arsênio, tais como $\text{V}_{\text{Ga}}-\text{V}_{\text{As}}$, $\text{Cr}_{\text{Ga}}-\text{V}_{\text{As}}$ e $\text{Mn}_{\text{Ga}}-\text{V}_{\text{As}}$, interpretados como complexos do tipo doador-aceitador, resolvemos estudar, teoricamente e pioneiramente, a tendência química na estrutura eletrônica destes pares, cujos resultados são apresentados no capítulo 5.

CAPÍTULO 2- MODELO DO ESPALHAMENTO MÚLTIPLO- $X\alpha$ (EM- $X\alpha$)

O método do espalhamento múltiplo- $X\alpha$ foi desenvolvido por Johnson⁽²²⁾ e posteriormente por Smith e Jonhson⁽²³⁾. Nesse método o espaço molecular é dividido em três regiões, conforme esquematizado na figura 2.1.

Figura 2.1 - Divisão do espaço molecular no EM- $X\alpha$.

- Região I ou Atômica: é o interior das esferas centradas em cada um dos átomos, não superpostas.
- Região III ou Extramolecular: é o espaço externo à esfera que circunda o aglomerado ou sistema molecular.
- Região II ou Interatômica: espaço entre as regiões I e III.

Os potenciais nas regiões I e III são feitos esfericamente simétricos em torno de seus centros. Na região II o potencial é suposto constante considerando-se a média volumétrica desse potencial no volume da região.

A escolha dos raios das esferas atômicas é feita de modo a minimizar o volume da região II, mantendo a relação dos raios atômicos ou covalentes de seus constituintes, sem que as esferas se superponham.

Dessa forma, para iniciar o cálculo, constrói-se um potencial molecular inicial superpondo-se os potenciais atômicos autoconsistentes do programa computacional *Herman-Skillman*⁽³¹⁾, de modo a obter-se um potencial com as características descritas anteriormente.

Os potenciais, nas diversas regiões do aglomerado, são dados por:

$$V(r) = \begin{cases} V_p(r_p) = \frac{1}{4\pi} \iint V(\vec{r}) \sin\vartheta_p d\vartheta_p d\phi_p, & 0 \leq r_p \leq b_p \\ V_0(r_0) = \frac{1}{4\pi} \iint V(\vec{r}) \sin\vartheta_0 d\vartheta_0 d\phi_0, & r_0 \geq b_0 \\ V_{II} = \frac{1}{\Omega_{II}} \iiint V(\vec{r}) d\vec{r}, & r_0 < b_0 \text{ e } r_p > b_p, p \neq 0 \end{cases} \quad (2.1)$$

Onde:

$$\vec{r}_p = \vec{r} - \vec{R}_p \text{ e } \vec{r}_0 = \vec{r} - \vec{R}_0$$

- os átomos do sistema são indicados pelo índice $p = 1, \dots, N$
- b_p é o raio da p -ésima esfera
- Ω_{II} é o volume da região II, tal que:

$$\Omega_{II} = \frac{4}{3} \pi \left[b_0^3 - \sum_{p=1}^N b_p^3 \right] \quad (2.2)$$

Para calcular a estrutura eletrônica do sistema solucionamos a equação de *Hartree-Fock-Slater* com aproximação $X\alpha$ para o termo de "exchange"⁽³³⁾, ou seja, resolvemos a equação (em unidades atômicas, energias em Ry):

$$\left[-\nabla_{\vec{r}}^2 + V(\vec{r}) + V_{X\alpha}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.3)$$

Onde:

- $V(\vec{r})$ é o potencial eletrostático devido a interação coulombiana núcleo-núcleo, núcleo-elétron e elétron-elétron.
- $V_{X\alpha}(\vec{r})$ é o potencial de "exchange" na aproximação $X\alpha$ ⁽³³⁾.
- $\psi_i(\vec{r})$ é o orbital molecular, que como as energias ϵ_i depende das posições dos núcleos como parâmetros.

A equação de *Hartree-Fock-Slater* deve ser resolvida nas três regiões do aglomerado molecular utilizando o potencial "muffin-tin" construído inicialmente. As equações de *Hartree-Fock-Slater* nas três regiões são:

$$\begin{aligned} \left[-\nabla_{\vec{r}_p}^2 + V_p(r_p) \right] \psi_I^p(\vec{r}_p) &= \epsilon \psi_I^p(\vec{r}_p) \quad - \text{região I com centro em } p = 1, \dots, N \\ \left[-\nabla_{\vec{r}}^2 + V_{II} \right] \psi_{II}(\vec{r}) &= \epsilon \psi_{II}(\vec{r}) \quad - \text{região II} \\ \left[-\nabla_{\vec{r}_0}^2 + V_0(r_0) \right] \psi_{III}^0(\vec{r}_0) &= \epsilon \psi_{III}^0(\vec{r}_0) \quad - \text{região III} \end{aligned} \quad (2.4)$$

Como os potenciais $V_p(r_p)$ e $V_0(r_0)$ são esfericamente simétricos em torno de seus centros, as soluções podem ser descritas pela combinação linear de produtos de soluções da parte esférica pelas soluções da parte radial (campo central):

$$\psi_I^p(\vec{r}_p) = \sum_{\ell m} C_{\ell m}^p U_{\ell}^p(r_p, \varepsilon) Z_{\ell m}(\hat{r}_p) \quad (2.5)$$

$$\psi_{III}^0(\vec{r}_0) = \sum_{\ell m} C_{\ell m}^0 U_{\ell}^0(r_0, \varepsilon) Z_{\ell m}(\hat{r}_0)$$

- $Z_{\ell m}$ são as harmônicas esféricas reais.
- $C_{\ell m}$ são os coeficientes das combinações lineares.
- U_{ℓ}^p são as soluções da equação de *Schrödinger* radial:

$$\left[\frac{d^2}{dr_p^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{r_p^2} - V(r_p) + \varepsilon \right] U_{\ell}^p(r_p, \varepsilon) = 0 \quad (2.6)$$

- $U_{\ell}^p(r_p, \varepsilon)$ é regular em $r_p = 0$, $p \neq 0$
- $U_{\ell}^0(r_0, \varepsilon)$ é convergente em $r_0 \rightarrow \infty$

Essas soluções são obtidas por integração numérica para cada ℓ e para cada valor tentativa de ε .

Na região II o potencial é constante e as funções de onda devem satisfazer a equação de *Helmholtz*:

$$\left[\nabla_{\vec{r}}^2 + \varepsilon - V_{II} \right] \psi_{II}(\vec{r}) = 0 \quad (2.7)$$

A equação 2.7 tem soluções distintas para $\varepsilon - V_{II} > 0$ e $\varepsilon - V_{II} < 0$.

Para o caso $\varepsilon - V_{II} > 0$ definimos $k^2 = \varepsilon - V_{II}$ e temos:

$$\left[\nabla_{\vec{r}}^2 + k^2 \right] \psi_{II}(\vec{r}) = 0 \quad (2.8)$$

Que pode ser resolvida pela técnica da *função de Green*⁽³²⁾ de maneira que:

$$\left[\nabla_{\vec{r}}^2 + k^2 \right] G(\vec{r}, \vec{r}') = -\delta(\vec{r}, \vec{r}') \quad (2.9)$$

A solução é do tipo:

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{A e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{4\pi|\vec{r}-\vec{r}'|} + \frac{B e^{-ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{4\pi|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (2.10)$$

Com $A + B = 1$.

Utilizando o teorema de *Green* e a equação (2.9) obtemos a solução de (2.8) que é:

$$\psi_{II}(\vec{r}) = \int d\vec{S}' \cdot \left[G(\vec{r}, \vec{r}') \vec{\nabla}_{\vec{r}'} \psi_{II}(\vec{r}') - \psi_{II}(\vec{r}') \vec{\nabla}_{\vec{r}'} G(\vec{r}, \vec{r}') \right] \quad (2.11)$$

onde $d\vec{S}'$ tem direção normal à superfície no sentido para fora da região II. Portanto, existirão duas soluções correspondentes às superfícies entre as regiões p e a região II e entre a região III e a região II.

Se $\psi_{II}(\vec{r})$ é solução de (2.8) então $\psi_{II}^*(\vec{r})$ também é e portanto:

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = G^*(\vec{r}, \vec{r}') \Rightarrow A = B^* \Rightarrow A^* = B \Rightarrow A = B = 1/2$$

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{\cos(k|\vec{r}:\vec{r}'|)}{4\pi|\vec{r}:\vec{r}'|} \quad (2.12)$$

A equação (2.12) pode ser escrita como:

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = -k \sum_{\ell=0}^{\infty} J_{\ell}(kr_{<}) N_{\ell}(kr_{>}) \sum_{m=-\ell}^{\ell} Z_{\ell m}(\hat{r}) Z_{\ell m}(\hat{r}') \quad (2.13)$$

Onde:

- J_{ℓ} e N_{ℓ} são funções esféricas de ordem ℓ de Bessel e de Neumann⁽³²⁾, respectivamente.

Substituindo (2.13) em (2.11), e lembrando que:

$r_{>} = r' = b_0$ e $r_{<} = r = r_0$ - na superfície de esfera externa.

$r_{>} = r = r_p$ e $r_{<} = r' = b_p$ - na superfície de esfera atômica p.

obtemos, para $\varepsilon - V_{II} > 0$, estabelecendo como condição de contorno a continuidade da função de onda e da sua derivada normal, nas fronteiras entre as regiões:

$$\psi_{II}(\vec{r}) = \sum_{\ell m} \left\{ A_{\ell m}^0 k J_{\ell}(kr_0) Z_{\ell m}(\hat{r}_0) + \sum_{p=1}^N A_{\ell m}^p k N_{\ell}(kr_p) Z_{\ell m}(\hat{r}_p) \right\} \quad (2.14)$$

Onde:

$$A_{\ell m}^0 = b_0^2 W[U_\ell^0(b_0, \epsilon), N_\ell(kb_0)] C_{\ell m}^0 \quad (2.15)$$

$$A_{\ell m}^p = b_p^2 W[J_\ell(kb_p), U_\ell^p(b_p, \epsilon)] C_{\ell m}^p \quad (2.16)$$

- W é o *Wronskiano* das funções entre colchetes tal que:

$$W[A(x), B(x)] = A(x)(dB(x)/dx) - B(x)(dA(x)/dx)$$

Para o caso $\epsilon - V_{II} < 0$ definimos $k^2 = -(\epsilon - V_{II})$ e temos:

$$[\nabla_{\vec{r}}^2 - k^2] \psi_{II}(\vec{r}) = 0$$

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{e^{-k|\vec{r}-\vec{r}'|}}{4\pi|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (2.17)$$

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = -k \sum_{\ell m} (-1)^{\ell+1} I_\ell(kr_<) K_\ell(kr_>) Z_{\ell m}(\hat{r}') Z_{\ell m}(\hat{r}) \quad (2.18)$$

Onde:

- $I_\ell(kr) = i^{-\ell} J_\ell(ikr)$ e $K_\ell(kr) = -i^{-\ell} H_\ell(ikr)$, são funções esféricas modificadas de *Bessel* e *Hankel*⁽³²⁾.

$$\psi_{II}(\vec{r}) = \sum_{\ell m} \left\{ A_{\ell m}^0 (-1)^{\ell+1} k I_\ell(kr_0) Z_{\ell m}(\hat{r}_0) + \sum_{p=1}^N A_{\ell m}^p (-1)^{\ell+1} k K_\ell(kr_p) Z_{\ell m}(\hat{r}_p) \right\} \quad (2.19)$$

Onde:

$$A_{\ell m}^0 = b_0^2 W[U_\ell^0(b_0, \epsilon), K_\ell(kb_0)] C_{\ell m}^0 \quad (2.20)$$

$$A_{\ell m}^p = b_p^2 W[I_\ell(kb_p), U_\ell^p(b_p, \epsilon)] C_{\ell m}^p \quad (2.21)$$

Nas equações (2.14) e (2.19) podemos interpretar os termos com $p \neq 0$ como ondas espalhadas (divergentes) na superfície da esfera p e os termos com $p = 0$ como ondas incidentes (convergentes) oriundas da esfera externa, dando origem a estados estacionários com energias negativas e, portanto, o nome "espalhamento múltiplo".

Desejamos que as funções de onda nas três regiões sejam tais que satisfaçam as condições de continuidade da solução e da derivada normal nas superfícies. Por isso é mais adequado que se expanda $\psi_{II}(\vec{r})$ somente em função das variáveis de uma dada esfera q (ver fig. 2.2) de maneira a termos:

$$\psi_{II}(\vec{r}) = \sum_{\ell m} \Phi_{\ell, m}(r_q) Z_{\ell m}(\hat{r}_q) \quad (2.22)$$

E as equações de continuidade podem ser expressas por:

$$\left. \frac{\Phi'_{\ell m}(r_q)}{\Phi_{\ell m}(r_q)} \right|_{b_q} = \left. \frac{U'_\ell(r_q)}{U_\ell(r_q)} \right|_{b_q} \quad (2.23)$$

Figura 2.2 - Relação entre $\vec{r}_p$ e $\vec{r}_q$ ($\vec{r}_p = \vec{r}_q + \vec{R}_{pq}$).

Dessas condições pode ser obtida a equação secular para os coeficientes $A_{\ell m}^p$:

$$\sum_{p=0}^N \sum_{\ell m} \left[t_{q\ell}^{-1} (kb_q) \delta_{pq} \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} + (1 - \delta_{pq}) G_{\ell m \ell' m'}^{pq}(k, \vec{R}_{pq}) \right] A_{\ell m}^p = 0 \quad (2.24)$$

Com:

$$t_{q\ell}^{-1}(kb_q) = \frac{W[U_\ell^q(b_q, \varepsilon), f_\ell(kb_q)]}{W[U_\ell^q(b_q, \varepsilon), g_\ell(kb_q)]} \quad (2.25)$$

$$G_{\ell m \ell' m'}^{pq}(k, \vec{R}_{pq}) = \sum_{LM} D_{L\ell\ell'} I_{LM}(\ell', m' | \ell, m) Z_{LM}(\hat{R}_{pq}) f_L(kR_{pq}) \quad (2.26)$$

Onde:

$$f_\ell(kr) = \begin{cases} kJ_\ell(kr) & \text{se } q \text{ ou } p=0 \text{ e } \varepsilon - V_{II} > 0 \\ kN_\ell(kr) & \text{se } q \text{ ou } p \neq 0 \text{ e } \varepsilon - V_{II} > 0 \\ (-1)^{\ell+1} kI_\ell(kr) & \text{se } p \text{ ou } q=0 \text{ e } \varepsilon - V_{II} < 0 \\ (-1)^{\ell+1} kK_\ell(kr) & \text{se } p \text{ ou } q \neq 0 \text{ e } \varepsilon - V_{II} < 0 \end{cases} \quad (2.27)$$

$$g_\ell(kr) = \begin{cases} N_\ell(kr) & \text{se } q=0 \text{ e } \varepsilon - V_{II} > 0 \\ J_\ell(kr) & \text{se } q \neq 0 \text{ e } \varepsilon - V_{II} > 0 \\ K_\ell(kr) & \text{se } q=0 \text{ e } \varepsilon - V_{II} < 0 \\ I_\ell(kr) & \text{se } q \neq 0 \text{ e } \varepsilon - V_{II} < 0 \end{cases} \quad (2.28)$$

$$D_{L\ell\ell'} = \begin{cases} 4\pi i^{\ell'-\ell+L} & \text{se } \varepsilon - V_{II} > 0 \\ 4\pi(-1)^{\ell'-\ell} & \text{se } \varepsilon - V_{II} < 0 \end{cases} \quad (2.29)$$

Onde:

$$M = m - m' \quad \text{ou} \quad |m| + |m'|$$

$$|\ell' - \ell| \leq L \leq \ell' + \ell \quad (2.30)$$

$$\ell' + \ell + L = 2n \text{ (inteiro par)}$$

A equação (2.24) é um sistema de equações lineares e homogêneas em $A_{\ell m}^p$ e tem solução não trivial se:

$$\text{Det} \left[t_{q\ell}^{-1} (k b_q) \delta_{pq} \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} + (1 - \delta_{pq}) G_{\ell m \ell' m'}^{pq} (k \bar{R}_{pq}) \right] = 0 \quad (2.31)$$

A equação (2.31) inclui a energia do orbital molecular em questão como parâmetro numérico e constitui a equação fundamental do espalhamento múltiplo.

As quantidades $t_{q\ell}^{-1}$ aparecem unicamente na diagonal principal da matriz e dependem dos potenciais esféricos simétricos das regiões I e III e são conhecidas como "*fatores de espalhamento*".

As quantidades $G_{\ell m \ell' m'}^{pq}$ são os elementos da parte não diagonal da matriz secular ($p \neq q$); são hermitianas e denominadas "*fatores de estrutura*", pois dependem dos vetores $\bar{R}_{pq}$, ou seja, do arranjo geométrico dos átomos da molécula ou aglomerado.

A simulação computacional efetuada neste trabalho é feita através de 4 programas:

- "*Short-Herman-Skillman*"⁽³¹⁾ (*SHS*), *Molepot*, *Harmony* e *Muscatel*.

O programa *Short-Herman-Skillman* calcula os níveis de energia e as densidades de carga para cada tipo de átomo do aglomerado. Para isso resolve de forma autoconsistente as equações de *Hartree-Fock-Slater* com aproximação $X\alpha$ para o termo de "exchange"⁽³³⁾.

O programa *Molepot* faz a superposição dos potenciais gerados pelo *SHS*, gerando um potencial molecular inicial do tipo "muffin-tin" que será usado como entrada para o cálculo autoconsistente.

O programa *Harmony* faz uso da simetria do aglomerado para obter funções harmônicas esféricas reais que se transformam de acordo com as representações irredutíveis do grupo de simetria, fazendo uso do operador de projeção, e com isso o tempo de processamento do cálculo autoconsistente é reduzido.

O programa *Muscatel* realiza o cálculo autoconsistente das equações do EM- $X\alpha$ utilizando como dados de entrada os resultados dos programas *Molepot* e *Harmony*. Ele integra numericamente a equação (2.6) que fornece as funções $\{U_\ell^p(r, \epsilon)\}$ radiais. Essas funções são substituídas na equação secular (2.24) e, para cada ϵ_i que anule o determinante (2.31), as autofunções normalizadas ψ_i são obtidas. Um novo potencial é obtido através da equação de *Poisson*, utilizando como potencial de "exchange" a aproximação local⁽³³⁾:

$$V_{X\alpha}(\vec{r}) = -6\alpha \left[(3/8\pi) \sum_i n_i \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) \right]^{1/3} \quad (2.32)$$

Onde:

- n_i = número de ocupação
- α = parâmetro calculado por *Schwarz*⁽²⁵⁾

Uma média ponderada entre o novo potencial e o antigo servirá como entrada para a próxima iteração. Esse processo é repetido e terá fim quando o potencial novo e o antigo forem iguais segundo algum critério de convergência, ou seja, até que a autoconsistência tenha sido atingida.

A exploração da simetria do sistema através da utilização do programa *Harmony* permite a blocodiagonalização da matriz (2.24) o que facilita em muito o trabalho computacional.

O tratamento adequado dos orbitais de superfície é fundamental para a obtenção da estrutura eletrônica dos sólidos covalentes, por métodos autoconsistentes, simulados por aglomerados moleculares.

No caso de cristais covalentes tetraédricos, cujas ligações são representadas através de orbitais híbridos sp^3 , a interação entre dois átomos vizinhos é feita pela superposição de dois híbridos, com quatro ligações em torno de cada centro, cada uma com dois elétrons. A faixa de valência é formada pelos orbitais ligantes totalmente ocupados e a faixa de condução pelos orbitais antiligantes, vazios.

Nos átomos de superfície do aglomerado molecular, que é uma parte limitada do cristal perfeito, nem todos os orbitais híbridos estão ocupados. Esses híbridos semi-ocupados irão introduzir níveis na vizinhança da faixa proibida do cristal perfeito, misturando-se com os orbitais de valência, dificultando a delimitação das faixas de valência e proibida do cristal perfeito simulado pelo aglomerado⁽³⁵⁾.

O modelo de saturação pela esfera de *Watson*⁽²⁴⁾ visa limpar a faixa proibida removendo os orbitais de superfície sem incluí-los na faixa de valência.

Um aglomerado de N átomos possuirá um número total de elétrons n_t , destes n_v participação das ligações internas e $n_s = n_t - n_v$ ocuparão orbitais de superfície. O modelo propõe que esses n_s elétrons sejam transferidos para a superfície da esfera de *Watson* que coincide com a esfera externa do EM- $X\alpha$.

A transferência dos n_s elétrons para a esfera de *Watson* é feita de forma a mantê-los em distribuição uniforme gerando um potencial eletrostático repulsivo e constante dentro da esfera externa, dado por:

$$V_W(r) = \begin{cases} -2n_s / b_0 & \text{se } r < b_0 \\ -2n_s / r & \text{se } r \geq b_0 \end{cases} \quad (2.33)$$

Esses elétrons são mantidos fixos nesta esfera e não participam do processo de autoconsistência. Este procedimento fornece a faixa de valência totalmente ocupada e a faixa de condução vazia, como no cristal perfeito.

CAPÍTULO 3 -ESTRUTURA ELETRÔNICA DO CRISTAL DE GaAs

3.1-INTRODUÇÃO

O Arseneto de Gálio é um semiconductor do tipo III-V com estrutura cristalina do tipo "zinc-blend" e seu grupo de simetria espacial é T_d^2 . Essa estrutura consiste de duas redes cúbicas de face centrada (uma constituída de átomos de arsênio e a outra de átomos de gálio) superpostas e deslocadas, uma com relação a outra, de $1/4$ na direção da diagonal do cubo. Seu parâmetro de rede experimental é $a_0 = 5,65325 \text{ \AA}$ ^(36,37). A figura 3.1 mostra a representação esquemática da estrutura "zinc-blend".

Figura 3.1 - Representação esquemática da estrutura "zinc-blend"⁽³⁷⁾.

Em semicondutores do tipo III-V os átomos formam ligações com caráter predominantemente covalente, onde as ligações são resultado de hibridizações do tipo sp^3 .

No entanto, a diferença de eletronegatividade entre os dois tipos de átomos dá à ligação um caráter parcialmente iônico devido a troca de carga entre os átomos tipo III e os átomos tipo V. O GaAs é um material com largura de faixa proibida $E_g = 1,519\text{eV}$ ($T = 0\text{K}$) resultante da transição direta $E(\Gamma_{8v}) \rightarrow E(\Gamma_{6c})$ e sua faixa de valência apresenta uma largura de $12,55\text{ eV}$ ($E(\Gamma_{6v}) \rightarrow E(\Gamma_{8v})$)⁽³⁶⁾.

A possibilidade de crescimento de monocristais de GaAs maiores e com índices de pureza melhores faz desse cristal um dos materiais semicondutores mais importantes de nossa época. Ele é utilizado na construção de circuitos de alta integração, de dispositivos para microondas, de dispositivos optoeletrônicos, etc. Em todas as aplicações a compreensão do comportamento físico dos defeitos é primordial, sejam eles desejáveis ou não. Estudar a estrutura eletrônica de alguns desses defeitos é o objetivo deste trabalho e o estudo preliminar da estrutura eletrônica do cristal de GaAs, simulado por aglomerados perfeitos, é necessário para a análise dos resultados da estrutura eletrônica dos defeitos, dentro do modelo que utilizamos.

A simulação da estrutura eletrônica do cristal de GaAs é feita utilizando-se o modelo do aglomerado molecular dentro do formalismo do espalhamento múltiplo $X\alpha^{(22,23)}$ e com saturação dos orbitais da superfície feita com a esfera de *Watson*⁽²⁴⁾. Nesse modelo o cristal extenso (com simetria translacional) é simulado por uma molécula do cristal ou um aglomerado molecular (que só tem simetria pontual). Assim, informações próprias do sistema com simetria translacional são perdidas, a simetria utilizada é pontual e é escolhida de acordo com a simetria local do defeito que se deseja estudar.

Desse modo, se desejamos estudar a estrutura eletrônica de impurezas substitucionais isoladas devemos centrar o sistema em um sítio atômico, que nos leva ao grupo pontual T_d e a definição de dois aglomerados perfeitos, um centrado em um átomo de As e outro centrado em um átomo de Ga. Se queremos estudar uma impureza que ocupa um sítio intersticial tetraédrico, devemos escolher um aglomerado centrado em um sítio tetraédrico e teremos novamente dois

aglomerados com simetria Td, um centrado em um interstício de As (4 As primeiros vizinhos) e outro centrado em um interstício de Ga (4 Ga primeiros vizinhos). Por outro lado, se queremos estudar pares de defeitos substitucionais primeiros vizinhos, devemos centrar o aglomerado entre a ligação de um átomo de As com um átomo de Ga e o grupo de simetria pontual será C_{3v} .

Escolhido o tipo de defeito que se deseja estudar e, portanto, seu grupo pontual, os aglomerados são construídos acrescentando-se sucessivas camadas de átomos equivalentes. Átomos que pertencem a uma mesma camada de equivalência são aqueles que ocupam posições cristalinas previstas pela aplicação das operações de simetria do grupo pontual. Isto define um tipo para cada átomo e átomos do mesmo tipo pertencem a uma camada de equivalência. A definição de um dado tipo é feita através de números e para a esfera externa é reservado o número 1.

A estrutura eletrônica dos aglomerados perfeitos centrados em um sítio atômico foi obtida anteriormente por *Fazzio*⁽³⁵⁾. Esses aglomerados são constituídos de 17 átomos em três camadas de equivalência (1As4Ga12As e 1Ga4As12Ga) e são chamados aqui de 17Td/As e 17Td/Ga (para os aglomerados centrados num átomo de As ou de Ga, respectivamente). Quando necessitarmos dos resultados da estrutura eletrônica desses aglomerados, para analisarmos nossos resultados, nos reportaremos ao trabalho de *Fazzio*⁽³⁵⁾.

No estudo de defeitos que ocupam sítios intersticiais tetraédricos utilizaremos dois aglomerados compostos de 26 átomos distribuídos em quatro camadas de equivalência (4As6Ga4Ga12As e 4Ga6As4As12Ga) que serão chamados 26Td/I_{As} e 26Td/I_{Ga} (para aglomerados centrados no interstício do As e do Ga, respectivamente). Os resultados do cálculo da estrutura eletrônica dos aglomerados perfeitos 26Td/I_{As} e 26Td/I_{Ga} são apresentados na seção 3.3.

Para o estudo de pares de defeitos ocupando posições substitucionais vizinhas utilizaremos um aglomerado de 26 átomos distribuídos em oito camadas de equivalência (1As1Ga3As3Ga6As6Ga3As3Ga) que será chamado 26C_{3v}. Os resultados do cálculo da estrutura eletrônica do aglomerado 26C_{3v} são apresentados na seção 3.4.

Em todos os resultados apresentados a saturação dos orbitais de superfície é feita utilizando-se o formalismo da saturação por esfera de *Watson*⁽²⁴⁾.

3.2 - Descrição dos Aglomerados Moleculares Perfeitos

Quando um átomo está localizado em um cristal, e não no espaço livre, ele está sujeito a vários campos, os quais destroem a simetria do espaço livre. Assim, o grupo de simetria da esfera é reduzido para um grupo finito de rotações e reflexões. As representações irredutíveis do grupo da esfera serão reduzidas com relação as representações irredutíveis do novo grupo de simetria (determinado pela simetria do sítio onde o átomo está localizado) e os níveis de energia do átomo livre serão desdobrados.

Dessa forma, para o átomo localizado no centro do aglomerado, o caráter da representação redutível na nova simetria será dado por^(33, 38):

$$\chi_{\alpha}^{(\ell)} = \text{sen}(\ell + 1/2)\alpha / \text{sen}(\alpha/2) \quad (3.1)$$

Onde:

- ℓ são os números quânticos secundários, $\ell = 0, 1, 2, \dots$
- α são as rotações correspondentes a cada operação de simetria do grupo.

Utilizando a equação (3.1), podemos obter as representações irredutíveis nas quais cada valor do momento angular orbital " ℓ " se desdobra na nova simetria, utilizando:

$$a^{(\Gamma^v)} = (1/h) \sum_{\tau} N_{\tau} \chi^{(\Gamma^v)}(\tau)^* \chi^{(\Gamma)}(\tau) \quad (3.2)$$

Com:

- h número de operações do grupo;
- N_{τ} número de elementos da classe τ .

$\chi^{(\Gamma^v)}$ e $\chi^{(\Gamma)}$ são os caracteres das representações Γ^v e Γ , respectivamente, para a classe τ .

Para encontrarmos as representações irredutíveis, nas quais cada " ℓ " se desdobra para os átomos das camadas de equivalência, utilizamos o teorema que diz: *"O caráter da representação Γ , da camada, é igual, para cada classe, ao caráter do átomo central vezes o número de átomos que não saem do lugar sob alguma operação de simetria dessa classe"*.

A composição da faixa de valência simulada pelo aglomerado molecular pode ser determinada através da teoria de grupos. Como os orbitais de valência devem ser descritos em termos de ligações covalentes, pois são formados por orbitais atômicos hibridizados sp^3 (há um orbital de valência entre cada par de átomos vizinhos), devemos considerar que somente os orbitais totalmente ocupados contribuem para a composição da faixa de valência e, desse modo, o caráter da representação redutível, para cada tipo de ligação equivalente, será igual ao número de ligações que não se alteram pela aplicação de uma das operações de simetria da classe em questão (do grupo pontual de simetria do aglomerado).

Aplicando as definições descritas anteriormente, passaremos a descrever os aglomerados moleculares perfeitos construídos neste trabalho e quais os resultados previstos para a composição da faixa de valência de cada um deles.

Na figura 3.2 apresentamos uma representação esquemática do aglomerado molecular composto por 26 átomos e centrados em um sítio intersticial tetraédrico.

Figura 3.2 - Aglomerado de 26 átomos em simetria T_d , centrado no interstício tetraédrico.

As posições atômicas de cada um dos átomos dos aglomerados $26T_d/I_{As}$ e $26T_d/I_{Ga}$ são mostradas da tabela 3.1, onde ua significa unidades atômicas e xyz são as coordenadas dos átomos em relação aos eixos definidos na figura 3.2.

Tabela 3.1 - Posições atômicas usadas nos aglomerados $26T_d/I_{As}$ e $26T_d/I_{Ga}$ de GaAs (ua significa unidades atômicas).

Tipo de Átomo	x (ua)	y (ua)	z (ua)
2 As (I_{As}) Ga (I_{Ga})	2,6711	2,6711	2,6711
	-2,6711	-2,6711	2,6711
	2,6711	-2,6711	-2,6711
	-2,6711	2,6711	-2,6711
3 Ga (I_{As}) As (I_{Ga})	0,0000	0,0000	5,3422
	5,3422	0,0000	0,0000
	-5,3422	0,0000	0,0000
	0,0000	5,3422	0,0000
	0,0000	-5,3422	0,0000
4 Ga (I_{As}) As (I_{Ga})	0,0000	0,0000	-5,3422
	5,3422	5,3422	5,3422
	-5,3422	-5,3422	5,3422
	5,3422	-5,3422	-5,3422
5 As (I_{As}) Ga (I_{Ga})	-5,3422	5,3422	-5,3422
	-2,6711	2,6711	8,0133
	8,0133	-2,6711	2,6711
	-8,0133	2,6711	2,6711
	8,0133	2,6711	-2,6711
	-8,0133	-2,6711	-2,6711
	2,6711	8,0133	-2,6711
	-2,6711	8,0133	2,6711
	-2,6711	-8,0133	-2,6711
	2,6711	-8,0133	2,6711
	-2,6711	-2,6711	-8,0133
	2,6711	2,6711	-8,0133
	2,6711	2,6711	8,0133

Os resultados obtidos pela aplicação da teoria de grupos, para os aglomerados centrados em um sítio intersticial tetraédrico, descritos anteriormente, para as representações

irredutíveis correspondentes aos desdobramentos dos níveis eletrônicos atômicos dos átomos das várias camadas de equivalência são mostrados na tabela 3.2. O átomo rotulado de tipo 6 e localizado no centro do aglomerado representa a impureza intersticial e só existirá no aglomerado com defeito.

Tabela 3.2 - Desdobramentos dos níveis eletrônicos para as diferentes camadas de equivalência do aglomerado de 26 átomos, em simetria T_d , centrado em um sítio intersticial tetraédrico.

Td	E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$	desdobramentos
tipo 1 e 6	$\ell=0$	1	1	1	1	a_1
	$\ell=1$	3	0	1	-1	t_2
	$\ell=2$	5	-1	1	1	$e+t_2$
tipo 2	$\ell=0$	4	1	2	0	a_1+t_2
	$\ell=1$	12	0	2	0	$a_1+e+t_1+2t_2$
	$\ell=2$	20	-1	2	0	$a_1+2e+2t_1+3t_2$
tipo 3	$\ell=0$	6	0	2	0	a_1+e+t_2
	$\ell=1$	18	0	2	0	$a_1+e+2t_1+3t_2$
	$\ell=2$	30	0	2	0	$2a_1+a_2+3e+3t_1+4t_2$
tipo 4	$\ell=0$	4	1	2	0	a_1+t_2
	$\ell=1$	12	0	2	0	$a_1+e+t_1+2t_2$
	$\ell=2$	20	-1	2	0	$a_1+2e+2t_1+3t_2$
tipo 5	$\ell=0$	12	0	2	0	$a_1+e+t_1+2t_2$
	$\ell=1$	36	0	2	0	$2a_1+a_2+3e+4t_1+5t_2$
	$\ell=2$	60	0	2	0	$3a_1+2a_2+5e+7t_1+8t_2$

Na tabela 3.3 apresentamos os caracteres correspondentes às três camadas de ligações covalentes e às respectivas representações irredutíveis que comporão essas ligações. Dessa forma podemos concluir que a faixa de valência será composta pelos orbitais moleculares representados pelas representações irredutíveis $3a_1+2e+2t_1+5t_2$, totalizando 56 elétrons de valência. Assim, no aglomerado $26T_d/I_{Ga}$, como 98 elétrons estão disponíveis para ligações covalentes (3 elétrons correspondentes a cada um dos 16 átomos de Ga e 5 elétrons correspondentes a cada um dos 10

átomos de As) e como 56 elétrons participam efetivamente das ligações, então os restantes 42 elétrons, que correspondem às ligações pendentes, devem ser transferidos para a esfera de *Watson* como forma de limpar a faixa proibida. Do mesmo modo, no aglomerado $26Td/I_{As}$, como 110 elétrons estão disponíveis (5 elétrons correspondentes a cada um dos 16 átomos de As e 3 elétrons correspondentes a cada um dos 10 átomos de Ga), 54 elétrons devem ser transferidos para a esfera de *Watson*.

Tabela 3.3 - Caráter correspondente aos níveis de valência e sua decomposição nas representações irredutíveis do grupo para as diferentes camadas de ligações dos aglomerados $26Td/I_{As}$ e $26Td/I_{Ga}$

Td	E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$	Composição	tip.lig.	nº lig.
1ª camada	12	0	0	2	0	$a_1+e+t_1+2t_2$	2-3	12 ($24e^-$)
2ª camada	04	1	0	2	0	a_1+t_2	2-4	04 ($8e^-$)
3ª camada	12	0	0	2	0	$a_1+e+t_1+2t_2$	3-5	12 ($24e^-$)
Composição da faixa de valência							$3a_1+2e+2t_1+5t_2$	
Número total de elétrons na faixa de valência							56

Figura 3.3 - Aglomerado de 26 átomos com centro na ligação As-Ga ($26C_{3v}$).

O aglomerado composto por 26 átomos com seu centro em uma ligação As-Ga é mostrado na figura 3.3. Este aglomerado tem simetria trigonal com eixo C_{3v} contendo a ligação As-Ga. As posições dos átomos deste aglomerado são dadas na tabela 3.4. Calculando-se a distância dos átomos ao centro do aglomerado determina-se que ele tem 8 camadas de equivalência mais a esfera externa, totalizando 9 tipos de átomos.

Tabela 3.4 - Posições atômicas usadas no aglomerado $26C_{3v}$ de GaAs.

Átomo	Tipo	X (ua)	Y (ua)	Z (ua)
As	2	0,0000	0,0000	-2,3118
Ga	3	0,0000	0,0000	2,3118
Ga	4	-2,1804	3,7765	-3,8483
		-2,1804	-3,7765	-3,8483
		4,3607	0,0000	-3,8483
As	5	2,1804	-3,7765	3,8483
		2,1804	3,7765	3,8483
		-4,3607	0,0000	3,8483
As	6	0,0000	7,5530	-2,3118
		-6,5411	3,7765	-2,3118
		-6,5411	-3,7765	-2,3118
		0,0000	-7,5530	-2,3118
		6,5411	-3,7765	-2,3118
		6,5411	3,7765	-2,3118
Ga	7	0,0000	-7,5530	2,3118
		6,5411	-3,7765	2,3118
		6,5411	3,7765	2,3118
		0,0000	7,5530	2,3118
		-6,5411	3,7765	2,3118
		-6,5411	-3,7765	2,3118
As	8	-2,1804	3,7765	-3,8483
		-2,1804	-3,7765	-3,8483
		4,3607	0,0000	-3,8483
Ga	9	2,1804	-3,7765	3,8483
		2,1804	3,7765	3,8483
		-4,3607	0,0000	3,8483

Usando-se os métodos de teoria de grupos calculamos os desdobramentos dos níveis eletrônicos dos átomos das diferentes camadas de equivalência, que são apresentados na tabela 3.5. Segundo esses mesmos métodos calculamos que a faixa de valência é composta por $8a_1+3a_2+10e$, totalizando 62 elétrons de valência e a tabela 3.6 apresenta este resultado onde são dados, também, os caracteres correspondentes às 8 camadas de ligações. Como no aglomerado $26C_{3v}$ existem 104 elétrons disponíveis para ligações (3 elétrons de cada um dos 13 átomos de Ga e 5 elétrons de cada um dos 13 átomos de As), 42 elétrons devem ser transferidos para a esfera de Watson.

Tabela 3.5 - Desdobramentos dos níveis eletrônicos para as diferentes camadas de equivalência do aglomerado $26C_{3v}$

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	desdobramentos
$\ell=0$	1	1	1	a_1
tipo 1,2 e 3 $\ell=1$	3	0	1	a_1+e
$\ell=2$	5	-1	1	a_1+2e
$\ell=0$	3	0	1	a_1+e
tipo 4 e 5 $\ell=1$	9	0	1	$2a_1+a_2+3e$
$\ell=2$	15	0	1	$3a_1+2a_2+5e$
$\ell=0$	6	0	0	a_1+a_2+2e
tipo 6 e 7 $\ell=1$	18	0	0	$3a_1+3a_2+6e$
$\ell=2$	30	0	0	$5a_1+5a_2+10e$
$\ell=0$	3	0	1	a_1+e
tipo 8 e 9 $\ell=1$	9	0	1	$2a_1+a_2+3e$
$\ell=2$	15	0	1	$3a_1+2a_2+5e$

Tabela 3.6 - Caráter correspondente aos níveis de valência e sua decomposição nas representações irredutíveis do grupo para as diferentes camadas de ligação do aglomerado de 26 átomos em simetria C_{3v} .

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	Composição	tip.lig.	nº lig.
1ª camada	1	1	1	a_1	2-3	1 ($2e^-$)
2ª camada	3	0	1	a_1+e	2-4	3 ($6e^-$)
3ª camada	3	0	1	a_1+e	3-5	3 ($6e^-$)
4ª camada	6	0	0	a_1+a_2+2e	4-6	6 ($12e^-$)
5ª camada	6	0	0	a_1+a_2+2e	5-7	6 ($12e^-$)
6ª camada	6	0	0	a_1+a_2+2e	6-7	6 ($12e^-$)
7ª camada	3	0	1	a_1+e	4-8	3 ($6e^-$)
8ª camada	3	0	1	a_1+e	5-9	3 ($6e^-$)
Composição da faixa de valência					$8a_1+3a_2+10e$	
Número total de elétrons na faixa de valência					62	

3.3 - Estrutura Eletrônica dos Aglomerados 26Td/I_{Ga} e 26T/I_{As}

Na construção dos aglomerados utilizamos o parâmetro de rede $a_{\text{GaAs}} = 5,65325 \text{ \AA}$ ⁽³⁶⁾. Os raios atômicos foram obtidos do parâmetro de rede, mantendo-se a proporção entre os raios covalentes, e foram feitos iguais a $r_{\text{As}} = 2,2568 \text{ ua}$ e $r_{\text{Ga}} = 2,3697 \text{ ua}$. Os raios da *esfera de Watson* e da esfera externa do EM-X α foram feitos coincidentes e de forma que a *esfera de Watson* tangencie o átomo mais externo do aglomerado. Portanto, $r_{\text{W}} = 11,6227 \text{ ua}$ para o aglomerado 26Td/I_{As} e $r_{\text{W}} = 11,5096 \text{ ua}$ para o aglomerado 26Td/I_{Ga}. Como parâmetros de "exchange"⁽²⁵⁾ foram usados $\alpha_{\text{As}} = 0,7067$, $\alpha_{\text{Ga}} = 0,7069$ e $\alpha_{\text{W}} = 0,7068$ (para a região interatômica). A expansão em ondas esféricas foi feita usando-se $\ell = 0, 1, 2$ para a esfera externa e para os átomos tipo 2 e 3 e $\ell = 0, 1$ para os demais átomos do aglomerado. Os níveis eletrônicos $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$ dos átomos de As e Ga foram considerados de caroço e não participaram da autoconsistência.

No aglomerado 26Td/I_{As} o número de elétrons disponíveis para ligações é igual a 110, como só 56 elétrons participam efetivamente das ligações, os outros 54 elétrons das ligações pendentes foram transferidos para a *esfera de Watson*. Já no aglomerado 26Td/I_{Ga}, 98 elétrons estão disponíveis para ligações, 56 elétrons compõem a faixa de valência e 42 foram transferidos para a *esfera de Watson*.

Os espectros de energia autoconsistente para o aglomerados 26Td/I_{As} e 26Td/I_{Ga} são apresentados na figura 3.4(a) e (c), respectivamente, onde as posições das esferas atômicas são aquelas do cristal e os aglomerados são rotulados como "normal". A classificação dos orbitais foi feita segundo a nomenclatura da teoria de grupos para as representações irredutíveis do grupo pontual Td e a identificação dos orbitais é resultado direto do uso do programa *Muscatel*. A ocupação dos níveis de energia eletrônicos é feita em ordem decrescente de energia (base da faixa de valência) até atingir o número de elétrons que compõem a faixa de valência (56 para o 26Td). O último orbital ocupado é considerado como sendo o topo da faixa de valência e é definido como o zero do espectro de energia.

Figura 3.4 - Espectros de energia autoconsistentes para os aglomerados: (a) $26Td/I_{As}$: normal; (b) $26Td/I_{As}$: 3-5 14% menor; (c) $26Td/I_{Ga}$: normal; (d) $26Td/I_{Ga}$: 2-4 15,5% menor.

Como podemos observar dos resultados dos espectros de energia dos aglomerados, nas figuras 3.4(a) e (c), existem três orbitais classificados como referentes a representação irreduzível a_1 , dois orbitais referentes a representação irreduzível e , dois orbitais referentes a representação irreduzível t_1 e cinco orbitais referentes a representação irreduzível t_2 ($3a_1+2e+2t_1+5t_2$) totalmente ocupados, os quais simulam a faixa de valência do cristal. Essa composição é compatível com a prevista por teoria de grupos apresentada na seção 3.2.

A largura da faixa proibida é definida como a diferença entre as energias do orbital mais baixo desocupado e do mais alto ocupado. Desse modo, o fundo da faixa de condução

corresponde ao primeiro orbital desocupado e está classificado como referente a representação irredutível a_1 . Para o aglomerado $26Td/I_{As}$ este orbital tem energia 0,04eV e para o $26Td/I_{Ga}$ ela é 0,05eV. Para o cristal de GaAs o valor na largura da faixa proibida experimental é 1,519eV⁽³⁶⁾ ($T = 0K$) o qual é muito diferente dos valores que encontramos.

Essa diferença entre os valores teóricos e experimentais deve-se à natureza do tratamento das ligações pendentes na superfície do aglomerado e é marcante em cristais do tipo III-V devido à diferença de eletronegatividade entre os átomos que compõem o aglomerado. Além disso, ela é agravada pelo fato de termos, nos aglomerados definidos neste trabalho, átomos de espécies diferentes na região da superfície. Por exemplo, no aglomerado $26Td/I_{As}$ existem 4 átomos de Ga e 12 átomos de As que tem elétrons transferidos para a *esfera de Watson*.

Deste modo, a carga eletrônica é indistintamente removida destes 16 átomos que apresentam eletronegatividades diferentes. Portanto, a ausência dos átomos vizinhos na superfície e a diferença química entre eles desequilibra a competição por carga entre os átomos do aglomerado, provoca concentração maior ou menor de carga nas diferentes regiões e tem como consequência a diminuição da repulsão entre os orbitais ligantes e antiligantes. Como resultado final temos a diminuição da largura da faixa proibida.

As tabelas 3.7 e 3.8 apresentam as energias orbitais, as distribuições de carga normalizadas a um elétron, nas várias regiões do aglomerado, e a carga total para cada esfera atômica e para a região interatômica. Nessas tabelas a primeira coluna apresenta a simetria de cada orbital do aglomerado e a ocupação de cada um dos níveis de energia está indicada entre parênteses. Na segunda coluna são dadas as energias de cada orbital em eV. Da terceira à sétima coluna a tabela apresenta distribuições de carga normalizadas a um elétron para a esfera do átomo tipo N (QN) e para a região interatômica (QI). Assim, a soma desses Q valores deve sempre ser igual a 1. Por exemplo, no orbital $1a_1$ do $26Td/I_{As}$, 0,7 da carga está localizada na esfera do As tipo 2, 0,13 da carga está localizada na esfera do Ga tipo 3, as esferas dos Ga tipo 4 e As tipo 5 possuem carga inferior a 0,01 e 0,14 da carga está localizada na região interatômica. A última linha da tabela

apresenta a carga total contida no aglomerado e nas colunas subsequentes, a carga total em cada esfera atômica (que é a soma da carga eletrônica de todos os orbitais).

Tabela 3.7 - Energias orbitais, distribuições de carga normalizadas a um elétron e distribuição de carga total, em elétrons, para o aglomerado 26Td/I_{As}: normal.

Sim.(ocup.)	E(eV)	Q2	Q3	Q4	Q5	QI
1a ₁ (2)	-12,51	0,73	0,13	-	-	0,14
2a ₁ (2)	-6,00	0,14	0,62	-	0,12	0,13
3a ₁ (2)	-2,05	0,12	0,11	-	0,62	0,15
4a ₁ (0)	0,04	0,50	0,15	0,02	0,14	0,19
1e(4)	-7,44	0,07	0,71	-	0,06	0,16
2e(4)	-2,30	0,08	0,08	0,68	0,15	-
1t ₁ (6)	-2,65	-	0,06	-	0,78	0,15
2t ₁ (6)	-1,37	0,56	0,23	-	-	0,20
1t ₂ (6)	-12,09	0,79	0,08	-	-	0,13
2t ₂ (6)	-6,99	0,11	0,66	-	0,07	0,15
3t ₂ (6)	-2,69	0,01	0,06	-	0,77	0,16
4t ₂ (6)	-2,30	0,08	0,09	-	0,67	0,16
5t ₂ (6)	0,00	0,65	0,13	0,02	0,02	0,18
Carga Total = 782,8		32,0	30,0	28,0	29,5	8,9

Tabela 3.8 - Energias orbitais, distribuições de carga normalizadas a um elétron e distribuição de carga total, em elétrons, para o aglomerado $26\text{Td}/\text{I}_{\text{Ga}}$: normal.

Sim.(ocup.)	E(eV)	Q2	Q3	Q4	Q5	QI
$1a_1(2)$	-11,66	0,19	0,62	-	0,01	0,18
$2a_1(2)$	-6,30	0,36	0,17	0,30	0,01	0,16
$3a_1(2)$	-4,47	0,21	0,13	0,47	0,01	0,18
$4a_1(0)$	0,05	0,27	0,29	0,12	0,07	0,26
$1e(4)$	-10,59	0,03	0,80	-	0,02	0,15
$2e(4)$	-0,33	0,14	0,51	-	0,11	0,24
$1t_1(6)$	-1,29	0,28	0,46	-	0,01	0,25
$2t_1(6)$	-0,07	0,01	0,52	-	0,24	0,24
$1t_2(6)$	-11,03	0,12	0,70	-	0,01	0,16
$2t_2(6)$	-7,28	0,53	0,16	0,13	-	0,18
$3t_2(6)$	-4,69	0,12	0,05	0,67	-	0,16
$4t_2(6)$	-0,90	0,16	0,48	-	0,11	0,26
$5t_2(6)$	0,00	0,03	0,50	-	0,22	0,25
Carga Total = 782,4		30,3	32,0	29,6	28,3	11,6

Observando a tabela 3.7, que apresenta os resultados obtidos para o aglomerado $26\text{Td}/\text{I}_{\text{As}}$ ($4\text{As}6\text{Ga}4\text{Ga}12\text{As}$), podemos verificar que as esferas dos átomos de As tipo 2 possuem carga total eletrônica de 32,0 elétrons, enquanto que o número atômico do As é 33, o que parece compatível com o fato deste átomo ter uma configuração atômica de valência dada por s^2p^3 e realizar hibridização sp^3 quando no cristal. As esferas dos átomos de Ga tipo 3 apresentam carga total eletrônica de 30,0 elétrons, enquanto que o número atômico do gálio é 31, o que nos leva a afirmar

que dentro de nosso modelo esperaríamos que cada uma das esferas de Ga perdesse menos carga eletrônica do que os resultados apresentam. Além disso, podemos observar que as esferas dos átomos de Ga tipo 4 apresentam carga total de 28,0 elétrons e as dos átomos de As tipo 5 têm carga total de 29,5 elétrons. Como estes dois tipos de átomos estão na superfície do aglomerado e, portanto, não têm todas as ligações completas, esperaríamos que eles apresentassem cargas totais parecidas e da ordem de 28 elétrons. Destes resultados podemos inferir que a ausência dos átomos vizinhos dos As tipo 5 faz com que estas esferas concentrem mais carga do que deveriam, retirando carga dos Ga tipo 3, os quais tem carga menor do que a esperada.

Na tabela 3.8 apresentamos os resultados obtidos para a distribuição de carga do aglomerado 26Td/I_{Ga} (4Ga6As4As12Ga). Observamos que a carga nas esferas dos átomos de Ga tipo 2 é 30,3 elétrons, nas esferas dos átomos de As tipo 3 é 32,0 elétrons e nas esferas dos átomos de As tipo 4 e de Ga tipo 5 são 29,6 e 28,3 elétrons, respectivamente. Analisando de maneira semelhante à que foi feita para o aglomerado 26Td/I_{As}, podemos observar que a ausência dos átomos vizinhos aos As tipo 4 faz com que essas esferas concentrem mais carga do que deveriam, retirando carga dos átomos de Ga tipo 2.

Este desequilíbrio de cargas, observado nos dois aglomerados, está levando a uma diminuição indesejável da largura da faixa proibida. Indesejável porque queremos calcular a estrutura eletrônica dos defeitos que introduzem níveis de energia na região da faixa proibida e que, portanto, não serão bem descritos se esta região tiver largura igual, aproximadamente, a zero.

Diante desse quadro e lembrando que a ionicidade de uma ligação química é proporcional ao seu comprimento, reduzimos a distância entre as esferas dos átomos de tipo 3 e 5 de 14% no aglomerado 26Td/I_{As} e entre as esferas dos átomos de tipo 2 e 4 de 15,5% no aglomerado 26Td/I_{Ga}, de maneira a ajustar a largura da faixa proibida ao valor experimental. Com a redução da distância entre as esferas, as posições dos átomos de As tipo 5 no aglomerado 26Td/I_{As} e dos átomos de As tipo 4 no aglomerado 26Td/I_{Ga} se modificaram. Para que os aglomerados continuassem a ser descritos por esferas tangentes, seus raios foram feitos $r_5 = 1,6091u_a$ e $r_4 = 1,5166u_a$.

Nas figuras 3.4(b) e (d) são apresentados os espectros de energia autoconsistentes para o aglomerado 26Td/I_{As}, com distância de ligação entre os átomos de Ga tipo 3 e os átomos de As tipo 5 reduzida em 14%, e para o aglomerado 26Td/I_{Ga}, com distância de ligação entre os átomos de Ga tipo 2 e os átomos de As tipo 4 reduzida em 15,5%, respectivamente.

Na figura 3.4(b) observamos que a composição da faixa de valência não se alterou e sua largura é praticamente a mesma (12,51eV - antes, 12,58eV - depois). O fundo da faixa de valência continua a ser descrito por um orbital de simetria a_1 e o seu topo por um orbital de simetria t_2 , como era esperado. No entanto, o fundo da faixa de condução, que continua a ser um orbital de simetria a_1 , passa a ter auto-energia igual a 1,50eV, comparável com o valor da largura da faixa proibida obtido experimentalmente, que era o que desejávamos quando mudamos a distância de ligação.

Do mesmo modo, podemos observar na figura 3.4(d) que a composição da faixa de valência não se alterou muito e sua largura mudou de 11,66eV para 12,01eV, o fundo da faixa de valência é descrito por um orbital de simetria a_1 e o topo por um orbital de simetria t_2 . O fundo da faixa de condução é descrito por um orbital de simetria a_1 com auto-energia igual a 1,50eV, como desejado.

Uma análise detalhada dos espectros das figuras 3.4(b) e (d) permite concluir que o deslocamento dos átomos de As localizados na superfície do aglomerado permite o ajuste da largura da faixa proibida calculada com o valor experimental.

A tabela 3.9 apresenta as energias orbitais, as distribuições de carga, normalizadas a um elétron, nas várias regiões do aglomerado e na região interatômica, para o aglomerado 26Td/I_{As}, com distância de ligação entre átomos tipo 3 e tipo 5 reduzida de 14%.

Comparando os resultados apresentados nesta tabela com aqueles da tabela 3.7 podemos verificar que a carga contida nas esferas dos átomos de As tipo 2 e dos átomos de Ga tipo 4 quase não se alteraram, que houve um aumento no número de elétrons contidos nas esferas do Ga tipo 3, uma diminuição nas esferas de As tipo 5 e que o número de elétrons na região interatômica aumentou. Assim, do ponto de vista da distribuição de carga, a aproximação dos átomos de tipo 5 e

tipo 3 tem como consequência a transferência de carga da esfera tipo 5 para a esfera tipo 3 e um aumento da carga na região interatômica, reforçando as ligações covalentes e aumentando a largura da faixa proibida. Além disso, podemos observar que o orbital rotulado por $4a_1$, que define o fundo da faixa de condução, passa a ter uma distribuição de carga mais uniforme e delocalizada, como esperaríamos que fosse.

Esse resultado foi comparado com os resultados obtidos por *Scolfaro*⁽³⁹⁾ para o aglomerado $26\text{Td}/\text{I}_{\text{As}}$ com saturação dos orbitais de superfície feita com átomos de hidrogênio e usando o método EM- $X\alpha$ ($4\text{As}6\text{Ga}16\text{H}$). Nos cálculos da estrutura eletrônica deste aglomerado, *Scolfaro*⁽³⁹⁾ obteve uma largura de faixa proibida igual a zero quando os átomos de H foram colocados nas posições cristalinas. Entretanto, a largura da faixa proibida passou a ser de 1,5eV quando da distância de ligação dos H saturantes com os átomos do aglomerado foi reduzida de 20,5%. Comparando as distribuições de carga dos dois aglomerados, podemos observar que os resultados são semelhantes e as poucas diferenças podem ser atribuídas aos métodos de saturação dos orbitais de superfície.

Tabela 3.9 - Energias orbitais, distribuições de carga normalizadas a um elétron e distribuição de carga total, em elétrons, para o aglomerado 26Td/I_{As}:3-5 14% menor.

Sim.(ocup.)	E(eV)	Q2	Q3	Q4	Q5	QI
1a ₁ (2)	-12,58	0,60	0,23	-	-	0,16
2a ₁ (2)	-7,49	0,23	0,53	-	0,08	0,16
3a ₁ (2)	-1,58	0,33	0,24	0,01	0,14	0,27
4a ₁ (0)	1,50	0,26	0,10	0,01	0,34	0,30
1e(4)	-9,30	0,05	0,72	-	0,05	0,18
2e(4)	-1,99	0,20	0,30	-	0,23	0,27
1t ₁ (6)	-2,53	0,06	0,29	-	0,33	0,32
2t ₁ (6)	-1,86	0,39	0,32	-	0,06	0,23
1t ₂ (6)	-11,93	0,68	0,16	-	-	0,15
2t ₂ (6)	-8,62	0,17	0,60	-	0,06	0,17
3t ₂ (6)	-2,67	0,06	0,30	-	0,32	0,32
4t ₂ (6)	-1,97	0,18	0,29	-	0,25	0,29
5t ₂ (6)	0,00	0,58	0,18	0,02	0,01	0,21
Carga Total = 780,4		32,0	31,1	28,0	28,4	13,1

Na tabela 3.10 apresentamos as energias orbitais, as distribuições de carga normalizadas a um elétron, nas várias regiões do aglomerado, e a carga total para cada esfera atômica e para a região interatômica para o aglomerado 26Td/I_{Ga} (4Ga6As4As12Ga) onde a distância de ligação entre os átomos de tipo 2 e 4 foi reduzida de 15,5%.

Comparando os resultados apresentados nesta tabela com aqueles apresentados na tabela 3.8 e analisando os valores das cargas totais nas diferentes esferas podemos concluir que

houve transferência de carga dos átomos tipo 4 para os átomos tipo 2 e reforço das ligações covalentes pela transferência de carga para a região interatômica.

A distribuição da carga do orbital $4a_1$ mostra que ele é mais espalhado quando a distância de ligação entre os átomos de tipo 2 e tipo 4 é reduzida de 15,5%, o que é uma boa descrição para um orbital que simula o fundo da faixa de condução.

Este resultado também foi comparado com o resultado de *Scolfaro*⁽³⁹⁾ para o aglomerado $26\text{Td}/\text{I}_{\text{Ga}}$ ($4\text{Ga}6\text{As}16\text{H}$). Os resultados são bastante semelhantes e as diferenças são devidas aos métodos de saturação dos orbitais de superfície.

Podemos concluir, diante desses resultados, que o cálculo da estrutura eletrônica dos aglomerados $26\text{Td}/\text{I}_{\text{As}}$ e $26\text{Td}/\text{I}_{\text{Ga}}$, usando o método EM- $X\alpha$ ^(22,23) e saturando os orbitais de superfície com a *esfera de Watson*⁽²⁴⁾, é bastante adequado para a simulação do cristal perfeito de GaAs, sendo portanto, um bom ponto de partida para o estudo e a simulação da estrutura eletrônica de defeitos.

Tabela 3.10 - Energias orbitais, distribuições de carga normalizadas a um elétron e distribuição de carga total, em elétrons, para o aglomerado 26Td/I_{Ga}:2-4 15,5% menor.

Sim.(ocup.)	E(eV)	Q2	Q3	Q4	Q5	Q1
1a ₁ (2)	-12,01	0,25	0,56	-	0,01	0,19
2a ₁ (2)	-6,81	0,46	0,28	0,06	0,02	0,18
3a ₁ (2)	-2,92	0,25	0,17	0,21	0,02	0,35
4a ₁ (0)	1,50	0,13	0,24	0,19	0,12	0,32
1e(4)	-10,68	0,04	0,79	-	0,02	0,16
2e(4)	-0,64	0,18	0,48	-	0,10	0,24
1t ₁ (6)	-1,84	0,31	0,42	-	0,01	0,26
2t ₁ (6)	0,00	-	0,52	-	0,23	0,25
1t ₂ (6)	-11,27	0,18	0,64	-	-	0,18
2t ₂ (6)	-8,09	0,54	0,22	0,04	0,01	0,19
3t ₂ (6)	-2,60	0,25	0,10	0,29	0,01	0,35
4t ₂ (6)	-1,24	0,20	0,45	-	0,08	0,27
5t ₂ (6)	-0,07	0,02	0,50	0,01	0,21	0,26
Carga Total = 781,21		30,9	32,0	28,4	28,2	13,6

3.4. Estrutura Eletrônica do Aglomerado $26C_{3V}$

No cálculo da estrutura eletrônica do aglomerado $26C_{3V}$ utilizamos o parâmetro de rede $a = 5,6532 \text{ \AA}^{(36)}$. Os raios das esferas atômicas foram obtidos do parâmetro de rede, mantendo-se a proporção entre os raios covalentes e feitos iguais a $r_{As} = 2,2553 \text{ ua}$ e $r_{Ga} = 2,3681 \text{ ua}$. O raio de esfera de Watson e da esfera externa foram feitos iguais e tangentes ao átomo mais externo do aglomerado e portanto $r_w = 11,8553 \text{ ua}$. Como parâmetros de "exchange", usamos $\alpha_{As} = 0,7067$, $\alpha_{Ga} = 0,7069^{(25)}$ e $\alpha_w = 0,7068$ (para a região interatômica, obtido da média ponderada dos α dos átomos do aglomerado). A expansão em ondas esféricas foi feita usando-se $\ell = 0, 1, 2$ para a esfera externa e átomos do tipo 2 e 3, e $\ell = 0, 1$ para os demais átomos do aglomerado. Os níveis eletrônicos $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$ dos átomos de As e Ga foram considerados de caroço e não participaram da autoconsistência. No aglomerado $26C_{3V}$ o número total de elétrons que estão disponíveis para as ligações covalentes é 104. No entanto, só 62 elétrons participam efetivamente dessas ligações e portanto 42 elétrons foram transferidos para a esfera de Watson.

O espectro de energia autoconsistente para o aglomerado $26C_{3V}$ é apresentado na figura 3.5(a). Como a posição das esferas atômicas são aquelas do cristal, ele é denominado aglomerado $26C_{3V}:\text{normal}$.

A classificação dos orbitais foi feita segundo a nomenclatura da teoria de grupos para as representações irredutíveis do grupo pontual C_{3V} e a identificação dos orbitais é resultado direto do uso do programa *Muscatel*. A ocupação dos orbitais é feita do orbital de menor energia (base da faixa de valência) até atingir o número de elétrons que compõem a faixa de valência (62 elétrons para o $26C_{3V}$). O último nível ocupado é definido como o zero do espectro de energia e é o topo da faixa de valência.

Como é possível observar na figura 3.5(a), existem 8 orbitais referentes a representação irredutível a_1 , 3 orbitais referentes a representação irredutível a_2 e 10 orbitais referentes a representação irredutível e ($8a_1 + 3a_2 + 10e$), totalmente ocupados, os quais simulam a

faixa de valência do cristal. Essa composição da faixa é compatível com a prevista por teoria de grupos na seção 3.2.

Figura 3.5 - Espectros de energia autoconsistentes para os aglomerados: a) $26C_{3V}$: normal; b) $26C_{3V}$: 8-4 20% menor e c) $26C_{3V}$: 8-4 20% menor e 6-7 12% maior.

O primeiro orbital desocupado define o fundo da faixa de condução e está classificado como referente a representação irredutível a_1 , tem autoenergia igual a 0,29 eV, e pode ser definido como a largura da faixa proibida. Em nosso modelo esse valor é muito diferente do valor da largura da faixa proibida obtido experimentalmente (1,519 eV ($T = 0K$)(³⁶)), do mesmo modo que nos aglomerados 26Td.

A tabela 3.11 apresenta as energias orbitais, as distribuições de carga normalizadas a um elétron, nas várias regiões do aglomerado, e a carga total de cada esfera atômica e da região interatômica para o aglomerado $26C_{3V}$: normal (1As1Ga3As3Ga6As6Ga3As3Ga).

Observando-se as cargas totais na tabela 3.11 podemos verificar que a esfera do átomo de As tipo 2 apresenta carga total eletrônica igual a 32,7 elétrons, enquanto que o número atômico do As é 33. A esfera do átomo de Ga tipo 3 tem carga total eletrônica igual a 30,8 elétrons, enquanto que o número atômico do Ga é 31. As esferas dos átomos de Ga tipo 4 apresentam carga total eletrônica igual a 30,3 elétrons e as esferas dos átomos de As tipo 5 apresentam carga total eletrônica igual a 31,9 elétrons. Dessa forma os átomos de tipos 2, 3, 4 e 5 do aglomerado $26C_{3V}$:normal apresentam carga eletrônica compatível com a hipótese de hibridização sp^3 . Os átomos de tipos 6, 7, 8 e 9, como podemos observar na figura 3.3, são da periferia do aglomerado e não compõem 4 ligações covalentes como os demais átomos. Assim, podemos observar que a carga total eletrônica das esferas dos As tipo 6 é igual a 30,2 elétrons e a carga total eletrônica dos Ga tipo 7 é igual a 28,6 elétrons, lembrando que os átomos de tipos 6 e 7 compõem apenas 2 ligações. As esferas dos As tipo 8 apresentam carga total eletrônica igual a 29,7 elétrons e as esferas dos Ga tipo 9 apresentam carga total eletrônica igual a 28,1 elétrons, onde os átomos de tipos 8 e 9 só compõem 1 ligação. Como é possível observar as cargas das esferas dos átomos da periferia do aglomerado são diferentes das esperadas para átomos que compõem ligações covalentes e como nos aglomerados $26Td$, a existência de ligações pendentes na superfície, a diferença de eletronegatividade entre os dois tipos de átomos e a existência de átomos diferentes na superfície do aglomerado está levando a uma descompensação das cargas nas esferas atômicas e conseqüentemente a uma diminuição da largura da faixa proibida, o que é um resultado indesejável.

Tabela 3.11 - Energias orbitais, distribuições de carga normalizadas a um elétron e distribuição de carga total, em elétrons, para o aglomerado $26C_{3V}$ normal.

Sim.(ocup.)	E(eV)	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	Q7	Q8	Q9	Q1
1a ₁ (2)	-13,60	0,69	0,05	0,08	0,02	-	-	-	-	0,15
2a ₁ (2)	-12,20	0,04	0,12	0,01	0,67	-	0,02	-	-	0,15
3a ₁ (2)	-10,40	0,02	0,01	0,11	-	0,69	0,01	0,01	-	0,15
4a ₁ (2)	-8,11	0,05	0,42	0,09	0,16	0,06	0,01	0,07	-	0,16
5a ₁ (2)	-7,48	0,03	0,13	0,15	0,05	0,05	0,01	0,44	-	0,15
6a ₁ (2)	-5,63	0,04	0,02	0,36	0,01	0,09	0,01	0,32	-	0,14
7a ₁ (2)	-2,69	0,36	0,18	0,07	0,11	0,03	0,02	-	-	0,22
8a ₁ (2)	-1,40	0,04	0,01	0,02	0,26	0,08	0,34	-	0,04	0,21
9a ₁ (0)	0,29	-	0,01	-	0,35	0,14	0,20	-	0,08	0,22
1a ₂ (2)	-9,89	-	-	0,02	-	0,83	0,01	-	-	0,14
2a ₂ (2)	-2,01	-	-	0,04	0,27	0,07	0,40	-	-	0,21
3a ₂ (2)	0,00	-	-	0,23	0,11	0,40	0,04	-	-	0,23
4a ₂ (0)	1,22	-	-	0,05	0,22	0,40	0,14	-	-	0,21
1e(4)	-11,70	-	0,02	-	0,81	-	0,02	-	0,01	0,14
2e(4)	-10,50	-	-	0,17	-	0,66	0,01	0,01	-	0,15
3e(4)	-9,91	-	-	0,02	-	0,83	0,01	-	-	0,14
4e(4)	-7,85	0,03	-	0,32	-	0,14	-	0,35	-	0,16
5e(4)	-6,12	0,06	-	0,27	-	0,05	-	0,47	-	0,15
6e(4)	-2,34	0,07	0,09	0,14	0,29	0,04	0,24	-	-	0,23
7e(4)	-1,94	0,14	-	-	-	0,05	0,29	-	-	0,21
8e(4)	-1,66	0,31	0,01	0,19	0,12	0,04	0,10	0,03	-	0,21
9e(4)	-1,20	0,03	0,06	0,05	0,35	0,08	0,17	-	0,05	0,21
10e(4)	-0,07	-	-	0,19	0,20	0,31	0,03	-	0,03	0,21
11e(0)	0,83	0,01	0,01	0,06	0,24	0,26	0,19	0,01	0,02	0,21
Carga Total = 788,0		32,7	30,8	30,3	31,9	30,2	28,6	29,7	28,1	11,1

Baseados na nossa experiência com os resultados obtidos para os cálculos da estrutura eletrônica dos aglomerados 26Td, variamos as posições das esferas dos átomos tipo 6 e 8 de modo a obter um valor para a largura da faixa proibida mais realístico. Várias posições cristalinas foram testadas e os melhores resultados foram obtidos quando:

a) A distância de ligação entre os As tipo 8 e os Ga tipo 4 foi reduzida em 20% (denominado aglomerado 26C_{3V}:8-4 20% menor), ou seja, os As tipo 8 são aproximados nas direções das ligações com os Ga tipo 4 até que a distância de ligação seja 20% menor que a original. O raio das esferas dos As do tipo 8 foi feito de modo a manter tangentes as esferas atômicas e portanto $r_8 = 1,3308$ ua. Como é possível observar na figura 3.5(b) do espectro de energia autoconsistente, a faixa de valência é composta por 8 orbitais referentes a representação irredutível a_1 , 3 orbitais referentes a representação irredutível a_2 e 10 orbitais referentes a representação irredutível e ($8a_1 + 3a_2 + 10e$), identicamente ao aglomerado 26C_{3V}:normal. O primeiro orbital desocupado é um orbital referente a representação irredutível a_1 , tem auto-energia igual a 0,97 eV e define a largura da faixa proibida. Apesar deste valor ser menor que o valor experimental, ele pode ser considerado um bom valor no âmbito do modelo utilizado.

Na tabela 3.12, onde são apresentadas as densidades de carga eletrônica, observa-se que as cargas eletrônicas totais das esferas dos átomos de tipos 2, 3, 5, 6, 7 e 9 permanecem inalteradas com relação ao aglomerado 26C_{3V}:normal. A carga das esferas dos Ga tipo 4 é igual a 31,6 elétrons (antes era de 30,3 elétrons), a carga do As tipo 8 é igual a 27,7 elétrons (antes era de 29,7 elétrons) e a carga na região interesférica é igual a 12,7 elétrons (antes era de 11,1 elétrons). Desse modo, o efeito médio na mudança das posições foi transferir carga dos As tipo 8 para os Ga tipo 4 e interesfera.

O orbital 10e (último ocupado) tem sua carga distribuída entre as esferas dos átomos tipo 4, 5 e 6, e o orbital 9a₁ (primeiro desocupado) tem sua carga distribuída entre as esferas dos átomos 5, 6 e 7, como no aglomerado 26C_{3V}:normal.

Enfim, a mudança nas posições dos átomos de As tipo 8 resulta em um efeito que aumenta a repulsão entre os átomos do aglomerado, separando mais os orbitais ligantes e antiligantes levando a um valor teórico mais realista para a largura da faixa proibida. As distribuições de carga nos átomos do aglomerado na região central (átomos de tipos 2 e 3) não são alteradas e podemos concluir que a variação das posições dos As tipo 8 mantém as propriedades desejadas do aglomerado.

b) A distância de ligação entre os átomos de As tipo 8 e os átomos de Ga tipo 4 foi reduzida em 20% e a distância de ligação entre os átomos de As tipo 6 e os átomos de Ga tipo 7 foi aumentada em 12% (denominado aglomerado $26C_{3V}:8-4$ 20% menor e 6-7 12% maior). Nesse aglomerado os As do tipo 8 são aproximados, nas direções das ligações, dos Ga tipo 4 até que a distância de ligação seja 20% menor, e os As do tipo 6 são afastados, nas direções das ligações, dos Ga tipo 7 até que a distância de ligação seja 12% maior. Os raios das esferas dos átomos de As de tipos 8 e 6 são feitos de modo a manter tangentes as esferas atômicas e portanto $r_6 = 2,1018$ ua e $r_8 = 1,3308$ ua.

Na figura 3.5(c), onde apresentamos o espectro de energia autoconsistente para este aglomerado, observa-se que a faixa de valência é composta por 8 orbitais referentes a representação irredutível a_1 , 3 orbitais referentes a representação irredutível a_2 e 10 orbitais referentes a representação irredutível e ($8a_1 + 3a_2 + 10e$) como no aglomerado $26C_{3V}:\text{normal}$ e no aglomerado $26C_{3V}:8-4$ 20% menor. O primeiro orbital desocupado é um orbital referente a representação irredutível de simetria a_1 , tem auto-energia igual a 1,56 eV, a qual define uma largura para a faixa proibida que está em ótimo acordo com o valor experimental.

Na tabela 3.13, onde estão mostradas as densidades de carga eletrônicas para o aglomerado $26C_{3V}:8-4$ 20% menor, 6-7 12% maior, observa-se que as cargas totais das esferas dos átomos de tipos 2, 3, 5, 6, 7 e 9 permanecem inalteradas (com relação ao aglomerado $26C_{3V}:\text{normal}$). A carga da esfera do átomo tipo 4 é igual a 31,8 elétrons (antes era 30,3 elétrons), a carga da esfera do átomo tipo 8 é igual a 27,7 elétrons (antes era 29,7 elétrons) e a carga da

interesfera é igual a 13,9 elétrons (antes era 11,1 elétrons). O efeito médio da mudança de posição dos átomos tipo 7 e tipo 8 foi transferir carga do átomo tipo 8 para o átomo tipo 4 e região interesférica.

O orbital $10e$ (último ocupado) tem sua carga distribuída entre os átomos tipo 5 e tipo 7 e difere dos resultados anteriores ($26C_{3V}$:normal e $26C_{3V}$:8-4 20% menor) por ter pouca carga no átomo tipo 4, não descrevendo, portanto, de modo razoável um orbital característico de topo da faixa de valência.

O orbital $9a_1$ (primeiro desocupado) tem sua carga distribuída entre os átomos 5 e 7 e é diferente dos casos anteriores, não descrevendo de maneira satisfatória um orbital com características de fundo da faixa de condução.

Neste caso, também, a mudança na posição dos átomos tipo 7 e 8 não altera a distribuição de carga na região central do aglomerado, como desejávamos, e oferece um valor teórico para a largura da faixa proibida ajustado ao valor experimental.

A simulação da estrutura eletrônica do cristal de GaAs, utilizando o aglomerado $26C_{3V}$, o método EM- $X\alpha$ e saturando os orbitais de superfície com a esfera de *Watson* é apresentada pela primeira vez neste trabalho.

Comparando os dois resultados da simulação do cristal de GaAs podemos dizer que o aglomerado $26C_{3V}$:8-4 20% menor descreve melhor o material, apesar de apresentar um valor para a largura da faixa proibida menor que o valor experimental e será, portanto, utilizado como referência no estudo dos defeitos.

Tabela 3.12 - Energias orbitais, distribuições de carga normalizadas a um elétron e distribuição de carga total, em elétrons, para o aglomerado $26C_{3v}:8-4$ 20% menor.

SIM.(ocup.)	E(eV)	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	Q7	Q8	Q9	Q1
1a ₁ (2)	-14,02	0,71	0,03	0,10	-	-	-	-	-	0,15
2a ₁ (2)	-11,61	0,01	0,14	0,01	0,67	-	0,01	-	-	0,16
3a ₁ (2)	-10,15	0,05	0,01	0,24	0,01	0,52	0,01	-	-	0,17
4a ₁ (2)	-7,74	0,06	0,28	0,18	0,12	0,19	-	0,01	-	0,16
5a ₁ (2)	-6,95	0,06	0,26	0,26	0,10	0,14	0,02	0,01	-	0,16
6a ₁ (2)	-2,79	0,40	0,17	0,08	0,09	0,03	0,01	-	-	0,22
7a ₁ (2)	-1,12	-	0,01	0,38	0,04	0,10	0,05	0,11	-	0,30
8a ₁ (2)	-0,71	0,03	0,01	0,07	0,25	0,10	0,26	0,02	0,03	0,24
9a ₁ (0)	0,97	0,01	0,01	0,01	0,32	0,15	0,19	0,02	0,06	0,23
1a ₂ (2)	-9,23	-	-	0,02	-	0,82	0,01	-	-	0,15
2a ₂ (2)	-1,35	-	-	0,04	0,26	0,08	0,40	-	-	0,23
3a ₂ (2)	-0,19	-	-	0,32	0,09	0,32	0,03	-	-	0,23
4a ₂ (0)	1,73	-	-	0,03	0,23	0,36	0,16	-	-	0,23
1e(4)	-11,03	-	0,02	-	0,80	-	0,02	-	0,01	0,15
2e(4)	-10,40	0,02	-	0,37	-	0,43	-	0,01	-	0,17
3e(4)	-9,26	-	-	0,02	-	0,82	0,01	-	-	0,15
4e(4)	-7,82	0,05	-	0,37	-	0,40	0,01	0,01	-	0,16
5e(4)	-2,95	0,37	-	0,30	0,01	0,02	0,01	0,04	-	0,25
6e(4)	-1,62	0,01	0,12	0,02	0,37	0,03	0,21	-	-	0,24
7e(4)	-1,25	-	0,05	0,01	0,32	0,05	0,34	-	-	0,24
8e(4)	-0,72	-	0,05	0,15	0,22	0,18	0,13	0,03	-	0,24
9e(4)	-0,33	0,03	0,01	0,36	0,10	0,11	0,03	0,07	0,01	0,28
10e(4)	0,00	0,03	-	0,28	0,19	0,18	0,03	0,02	0,03	0,24
11e(0)	2,00	0,02	-	0,01	-	0,69	-	-	-	0,27
Carga Total = 787,0		32,6	30,8	31,6	31,7	30,2	28,7	27,7	28,0	12,7

Tabela 3.13 - Energias orbitais, distribuições de carga normalizadas a um elétron e distribuição de carga total, em elétrons, para o aglomerado $26C_{3v}:8-4$ 20% menor, 6-7 12% maior.

Sim.(ocup.)	E(eV)	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	Q7	Q8	Q9	QI
1a ₁ (2)	-14,35	0,69	0,02	0,12	-	-	-	-	-	0,16
2a ₁ (2)	-11,21	-	0,16	0,02	0,62	0,01	0,01	-	-	0,17
3a ₁ (2)	-10,57	0,08	-	0,33	0,03	0,36	-	0,01	-	0,19
4a ₁ (2)	-7,63	0,06	0,16	0,20	0,08	0,31	-	-	-	0,18
5a ₁ (2)	-6,79	0,06	0,35	0,14	0,14	0,12	0,01	-	-	0,17
6a ₁ (2)	-2,96	0,39	0,16	0,10	0,08	0,03	0,01	-	-	0,23
7a ₁ (2)	-1,79	0,01	0,01	0,44	-	0,07	-	0,09	-	0,38
8a ₁ (2)	-0,31	0,02	0,02	0,02	0,35	0,02	0,27	-	0,04	0,26
9a ₁ (0)	1,56	0,02	0,02	0,08	0,30	0,09	0,19	-	0,05	0,26
1a ₂ (2)	-9,15	-	-	0,04	-	0,77	-	-	-	0,19
2a ₂ (2)	-0,88	-	-	0,11	0,23	0,08	0,32	-	-	0,25
3a ₂ (2)	-0,56	-	-	0,31	0,11	0,25	0,08	-	-	0,25
4a ₂ (0)	2,52	-	-	-	0,24	0,25	0,23	-	-	0,28
1e(4)	-10,98	0,02	-	0,48	-	0,29	-	0,01	-	0,20
2e(4)	-10,54	-	0,02	-	0,80	-	0,01	0,01	-	0,15
3e(4)	-9,18	-	-	0,04	-	0,76	-	-	-	0,19
4e(4)	-7,81	0,05	-	0,28	-	0,49	-	0,01	-	0,18
5e(4)	-3,51	0,33	-	0,32	-	0,02	-	0,06	-	0,26
6e(4)	-1,29	-	0,15	0,04	0,38	0,01	0,16	0,01	-	0,26
7e(4)	-1,01	0,05	0,01	0,42	0,04	0,13	-	0,06	-	0,28
8e(4)	-0,83	-	0,04	-	0,36	0,01	0,34	-	-	0,26
9e(4)	-0,63	0,03	0,02	0,41	0,02	0,23	0,01	0,02	-	0,26
10e(0)	0,00	-	0,03	0,02	0,43	0,03	0,18	-	0,05	0,25
11e	2,03	-	0,01	-	0,24	0,13	0,32	-	0,03	0,26
Carga Total = 787,0		32,6	30,8	31,8	31,8	30,0	28,6	27,7	28,0	13,9

Antes de passarmos a apresentar os resultados devemos mencionar que, nos cálculos de estrutura eletrônica que utilizam o modelo do aglomerado molecular, as energias dos orbitais do aglomerado com defeito são obtidas por comparação com o aglomerado sem defeito. Isso é feito tomando-se como referência um estado cuja simetria não apresenta projeções na região do aglomerado onde está localizado o defeito. Assim, supomos que a energia do estado de referência não muda com a inclusão do defeito e o efeito dessa inclusão é a translação do espectro como um todo. O valor da translação é dado pela diferença entre a energia do estado de referência no aglomerado com defeito (E_x) e a energia do estado de referência no aglomerado sem defeito (E_x^A) ($\Delta E = E_x - E_x^A$). As energias dos orbitais D do aglomerado com defeito (E_D^A) são obtidas translacionando-se o espectro pelo valor ΔE usando a equação:

$$E_D - (E_x - E_x^A) = E_D - \Delta E$$

onde: E_D é a energia do orbital D do aglomerado com defeito antes da comparação com o aglomerado sem defeito. As energias são dadas em eV.

O estado de referência é diferente para cada aglomerado.

CAPÍTULO 4 - DEFEITOS COMPLEXOS RELACIONADOS A BORO E SILÍCIO EM GaAs

4.1. Introdução

O crescimento de monocristais de GaAs pela técnica *Czochralski por encapsulamento líquido (LEC)* é bastante utilizado quando se deseja obter tarugos maiores e com qualidade geral superior⁽³⁰⁾. Nessa técnica, o cristal é crescido dentro de um cadinho de quartzo ou nitreto de boro pirolítico (*pBN*) e óxido bórico (B_2O_3) é usado como encapsulamento líquido. Cristais crescidos por esta técnica apresentam concentrações consideráveis de boro (10^{16} - 10^{18} átomos/cm³) que tem origem no encapsulamento ou no cadinho⁽⁴⁰⁾. Silício é um dos dopantes intensionais mais utilizados em GaAs. Como é uma impureza de caráter anfótero⁽⁴¹⁾, em concentrações inferiores a 10^{18} átomos/cm³ o silício ocupa os sítios de gálio (Si_{Ga}) e atua como um doador raso; para concentrações maiores, o silício passa a ocupar sítios de arsênio (Si_{As}) e atua como um aceitador compensador. Em materiais dopados simultaneamente com boro e silício observou-se⁽⁴²⁾ uma forte relação entre as concentrações de dopantes e as densidades de portadores e por isso, atualmente, boro é utilizado⁽⁴³⁾ como íon leve em implantes iônicos visando, por exemplo, a criação de regiões isolantes em dispositivos planares construídos com GaAs. A compreensão da estrutura dos defeitos e de seus procesos de criação e extinção é, portanto, objeto de grande interesse atual.

Do ponto de vista experimental, várias técnicas são utilizadas para a caracterização desses defeitos e podemos citar como principais:

- espectroscopia de absorção infravermelho de modos locais vibracionais (*LVM* - "Local Vibrational Modes").
- espectroscopia de massa de íon secundário (*SIMS* - "Secondary Ion Mass Spectroscopy").

- espectroscopia de absorção infravermelho de estados eletrônicos (*IR* - "*Infrared Spectroscopy*") e espectroscopia de emissão luminescente (*PL* - "*Photoluminescence*").
- espectroscopia de transiente de nível profundo (*DLTS* - "*Deep Level Transient Spectroscopy*") e do efeito Hall.

Dentre elas a mais utilizada é a *LVM* e nesta técnica as estruturas dos espectros e as intensidades das linhas de absorção dos modos *LVM* dependem dos sítios ocupados de suas simetrias e da presença de algum átomo complexado com a impureza. A presença de portadores livres⁽⁴⁴⁾ (material tipo n) cria bandas de absorção na região das linhas *LVM*. Como forma de superar isso, as amostras são irradiadas com elétrons ($\sim 2\text{MeV}$), neutrons rápidos ou são dopadas com Cu por difusão. Este pré-tratamento cria buracos profundos que capturam os elétrons livres e limpam os espectros de absorção na região das linhas *LVM*. Para a obtenção de material tipo p é comum dopar-se o cristal com Al, um conhecido redutor da carga de boro do encapsulamento (promove a migração do boro do encapsulamento para o tarugo), mas sem atividade eletrônica (o Al ocupa o sítio do Ga). O boro vai então, atuar como um aceitador compensador dos elétrons livres.

Procedendo desse modo, o primeiro defeito⁽⁴⁶⁾ relacionado a boro foi identificado como um átomo de boro no sítio de um átomo de gálio (B_{Ga}). Analisando o espectro *LVM* de amostras de GaAs_LEC tipo n, *Newman e Thompson*⁽⁴⁵⁾ observaram duas linhas (517cm^{-1} e 540cm^{-1}) que tinham uma razão entre intensidades integradas (intensidade da linha vezes a largura a meia altura) igual a 4:1, que é a mesma razão entre as abundâncias isotópicas do boro ($^{11}\text{B}(80,2\%)$ e $^{10}\text{B}(19,8\%)$).

Um segundo centro relacionado ao boro (com linhas em 601cm^{-1} e 627cm^{-1}) foi chamado B(2), mas sua identificação inicial foi inconclusiva. Sabia-se que era relacionado ao boro, tinha simetria T_d , quatro átomos de gálio como primeiros vizinhos e que seu caráter eletrônico era aceitador. Assim, foi identificado inicialmente como um B_{As} ou B_{IGa} e hoje em dia já é consenso de que o centro B(2) é um B_{As} .

Um outro centro bastante estudado é o centro B(1). Utilizando LVM de baixa resolução espectral, sua simetria foi identificada como Td e posteriormente, com LVM de alta resolução, o centro mostrou simetria C_{2v} . Esse centro aparece após a irradiação com elétrons e desaparece com o recozimento. Concluiu-se que se tratava de um defeito intrínseco associado ao boro. Era portanto, um defeito do tipo átomo interstício-ligado⁽⁴⁶⁾ ($B_{Ga}-X_i$), onde um átomo de boro captura um átomo intersticial da sua vizinhança. A identidade do átomo X_i ficou indefinida inicialmente, mas supõe-se atualmente que o complexo é um $B_{Ga}-As_i$ ⁽⁵⁰⁾.

Os complexos^(44,47) relacionados a boro mais comuns em GaAs são os do tipo doador-aceitador onde um centro B(2) (aceitador) captura um Si_{Ga} ou um átomo do grupo VI (S_{Ga} , Se_{Ga} e Te_{Ga}) em um sítio de gálio. Esses complexos são estáveis termicamente e o mais comum é identificado como $B_{As} - Si_{Ga}$.

Apesar da aplicação massiva da técnica LVM na caracterização dos defeitos relacionados ao boro em GaAs, diversas linhas LVM ainda permanecem não identificadas^(44,46). Apresentamos na tab.4.1 vários centros relacionados a boro observados por LVM.

Tabela 4.1 - Defeitos relacionados à impureza do boro em GaAs identificados por LVM.

Freq. $\nu(\text{cm}^{-1})$	Def./Complexo	Simetria	Referência
517,0 540,2	$^{11}\text{B}_{\text{Ga}}$ $^{10}\text{B}_{\text{Ga}}$	T_d	41,45-47,49
601,0 627,0	$^{11}\text{B}(2)=^{11}\text{B}_{\text{As}}$ $^{10}\text{B}(2)=^{10}\text{B}_{\text{As}}$	T_d	41,44,47,48,65,73-75
348,0 570,9 596,0 661,0 684,0	$\text{B}_{\text{Ga}}\text{-Si}_{\text{As}}$	C_{3v}	41
756,0 787,0	$^{11}\text{B}(3)=\text{B}_{\text{Ga}}\text{-Si}_{\text{As}}$ $^{10}\text{B}(3)=\text{B}_{\text{Ga}}\text{-Si}_{\text{As}}$	C_{3v}	44,46
570,9 661,0	$^{11}\text{B}_{\text{As}}\text{-Si}_{\text{Ga}}$	C_{3v}	47,66
596,0 684,8	$^{10}\text{B}_{\text{As}}\text{-Si}_{\text{Ga}}$	C_{3v}	47,66
576,4 609,4 621,7	$^{11}\text{B}_{\text{As}}\text{-Se}_{\text{Ga}}$	C_{3v}	47,66
601,0 636,5 649,0	$^{10}\text{B}_{\text{As}}\text{-Se}_{\text{Ga}}$	C_{3v}	47,66
580,7 606,5 622,6	$^{11}\text{B}_{\text{As}}\text{-Te}_{\text{Ga}}$	C_{3v}	47,66
605,0 633,1 649,6	$^{10}\text{B}_{\text{As}}\text{-Te}_{\text{Ga}}$	C_{3v}	47,66

Tabela 4.1 - Defeitos relacionados à impureza do boro em GaAs identificados por LVM (continuação).

Freq. $\nu(\text{cm}^{-1})$	Def./Complexo	Simetria	Referência
763,0 796,0 669,0 641,0 387,0 371,0	B(1)=B _{Ga} -As _i	C _{2v}	44,46,47,63,73
684,0 655,0	B(4)		44
679,0 650,0	B(5)		44
695,0 664,0	B(6)		44
668,0 638,0	B(7)		44
660,0 577,0	B(8)		44
648,5 620,0	B(9)		44
635,5 609,0	B(10)		44

A técnica SIMS^(40,48,49) é usada para medir concentrações de boro em GaAs superiores a 10^{15} átomos/cm³ e devido a sua sensibilidade é usada, por exemplo, para calibração dos espectros LVM. Dessa forma as medidas das intensidades LVM integradas e multiplicadas por um fator de calibração SIMS dão a concentração da impureza. Infelizmente, através dos resultados de SIMS não é possível obter-se informações sobre a posição da impureza na rede cristalina.

As espectroscopias de absorção ótica (IR) de estados eletrônicos, espectroscopia de emissão luminescente (PL) e a espectroscopia Raman^(51-62,77,78,87) são usadas extensivamente na

caracterização ótica do GaAs dopado com boro. O duplo aceitador 78/203meV é o estado aceitador mais comum (junto com C e Zn) em GaAs_LEC e está fortemente relacionado com a presença de boro no material⁽⁵¹⁾. Inicialmente foi atribuído ao antisítio de Ga (Ga_{As})⁽⁵⁷⁻⁶²⁾ e posteriormente foi identificado como o antisítio de boro (B_{As}) em diferentes estados de carga^(51,53-56,77,78,87). O estado duplo aceitador 78meV corresponderia ao B_{As}^0 e o aceitador simples 203meV corresponderia ao B_{As}^- . No entanto, a identificação desse centro é inconclusiva e seus processos de criação/aniquilação são pouco compreendidos. O duplo aceitador pode ser interpretado como dois estados de carga de um mesmo defeito^(52,77,78,87) ou como dois estados de dois defeitos diferentes (p.ex.⁽⁵¹⁾: o duplo aceitador 78meV corresponderia ao centro B_{As}^0 e o aceitador simples 203meV corresponderia ao complexo $\text{B}_{\text{As}}\text{-Si}_{\text{Ga}}$; ou ainda poderia ser interpretado como a associação de estados de outros defeitos com energia da ordem de 200meV com o estado ionizado do antisítio de boro, B_{As}^- ⁽⁵⁴⁾.

As técnicas DLTS^(52,58,60,63,68-71) e efeito Hall^(52,53,57-62) são utilizadas para a caracterização da atividade elétrica do GaAs dopado com boro. Em GaAs os defeitos com atividade elétrica mais comuns são o doador profundo EL2 (As_{Ga}) com nível de energia em aproximadamente $E_v + 0,75\text{eV}$, os aceitadores rasos C_{As} e Zn_{As} com energias da ordem de 25meV e o duplo aceitador 78/203meV (interpretado como Ga_{As} ou B_{As}).

Em nosso trabalho calculamos a estrutura eletrônica dos centros isolados B_{As} e $\text{B}_{\text{I}_{\text{Ga}}}$ e dos complexos $\text{B}_{\text{As}}\text{-Si}_{\text{Ga}}$ e $\text{B}_{\text{I}_{\text{Ga}}}\text{-Si}_{\text{Ga}}$ com o intuito de tentar entender as semelhanças e diferenças entre as características destes sistemas e ajudar a elucidar, se possível, algumas das controvérsias existentes na literatura sobre a caracterização de centros relacionados a boro em GaAs.

É importante observar que métodos de aglomerado molecular são utilizados para o cálculo da estrutura eletrônica de centros profundos. Isto é devido ao fato do aglomerado ser uma região limitada do espaço que se adequa ao fato do defeito profundo apresentar um potencial de curto alcance. Apesar do centro B_{As} ser descrito na literatura como um duplo aceitador raso, utilizamos o EM-X α para o cálculo da estrutura eletrônica considerando que estamos descrevendo o comportamento dos elétrons, os quais podem ser considerados como tendo função de onda

suficientemente localizada, e não os buracos, que são os que apresentam função de onda delocalizada e potencial de longo alcance, sendo, portanto os responsáveis pela classificação do centro como raso. Dessa forma, fazendo-se uma análise cuidadosa dos resultados é possível utilizar-se o método de aglomerados para o estudo de aceitadores rasos, como por exemplo fizeram Jones e Örberg⁽⁸⁹⁾ (GaAs:B_{As}) ou Bunin *et al.*⁽²¹⁸⁾ (Si:B).

Na simulação do boro substituindo o átomo de arsênio (B_{As}), utilizamos o aglomerado 17Td/As (1As4Ga12As, como definido por Fazzio⁽³⁵⁾) onde o átomo central de As foi substituído por um átomo de B. Calculamos a estrutura eletrônica do sistema para os estados de carga B_{As}⁺, B_{As}⁰, B_{As}⁻ e B_{As}⁻⁻, e as energias dos estados de transição B_{As}^{0/+}, B_{As}^{-/0}, B_{As}^{--/-}. Estes resultados são apresentados na seção 4.2.1.

O complexo formado por um boro substituindo um átomo de arsênio e um silício substituindo um átomo de gálio foi estudado utilizando-se o aglomerado 26C_{3v}/B_{As}-Si_{Ga}. Os estados de carga (B_{As}-Si_{Ga})⁺, (B_{As}-Si_{Ga})⁰ e (B_{As}-Si_{Ga})⁻ e as energias dos estados de transição (B_{As}-Si_{Ga})^{0/+}, (B_{As}-Si_{Ga})^{-/0} foram calculados e os resultados são apresentados na seção 4.2.2.

O defeito que consiste de um boro situado no interstício tetraédrico de gálio (B_{I_{Ga}}) foi estudado utilizando-se o aglomerado 27Td/B_{I_{Ga}}. Os estados de carga B_{I_{Ga}}⁻ e B_{I_{Ga}}⁰ e as energias dos estados de transição B_{I_{Ga}}^{0/+} e B_{I_{Ga}}^{-/0} foram calculados e os resultados são apresentados na seção 4.3.1.

Finalmente, o complexo formado por um boro situado em um interstício tetraédrico de gálio e um silício substituindo um átomo de gálio foi estudado utilizando-se o aglomerado 27C_{3v}/B_{I_{Ga}}-Si_{Ga}. Os estados de carga (B_{I_{Ga}}-Si_{Ga})⁺ e (B_{I_{Ga}}-Si_{Ga})⁰ e as energias dos estados de transição (B_{I_{Ga}}-Si_{Ga})^{0/+} e (B_{I_{Ga}}-Si_{Ga})^{+/++} foram calculados e os resultados são apresentados na seção 4.3.2.

4.2 - Estrutura Eletrônica dos Sistemas GaAs:B_{As} e GaAs:B_{As}-Si_{Ga}

4.2.1. - Sistema GaAs:B_{As}

No cálculo da estrutura eletrônica do centro B_{As} utilizamos o aglomerado 17Td/B_{As} (1B4Ga12As). A representação esquemática do aglomerado 17Td/B_{As} é mostrada na figura 4.1. Este aglomerado tem como referência o aglomerado perfeito 17Td/As⁽³⁵⁾. O sistema é simulado tendo o átomo de boro substituindo o arsênio central (posição (0,0; 0,0; 0,0)) e os demais átomos situando-se nas posições atômicas do aglomerado perfeito. Isso significa que o cálculo da estrutura eletrônica é feito sem considerarmos relaxações e distorções da rede.

Figura 4.1 - Representação esquemática do aglomerado 17Td/B_{As}

O raio do boro central é feito igual ao raio do As central o qual ele substitui, $r_B = 2,1700$ ua com o parâmetro de troca para o boro sendo $\alpha_B = 0,7653^{(25)}$ e para a região interatômica $\alpha_W = 0,7101$. O estado $1s^2$ do boro foi tratado como de caroço e os estados $2s^2 2p^1$ como de valência. Na expansão em ondas esféricas utilizamos $\ell = 0, 1, 2$ para o boro central e esfera externa e $\ell = 0, 1$ para os demais átomos. O cálculo é iniciado com a geração dos potenciais atômicos (programa SHS), seguida da geração do potencial molecular (programa molepot). O potencial molecular serve de entrada para o programa *Muscatel* que faz o cálculo autoconsistente. Antes disso, no entanto, 45 elétrons devem ser transferidos para a esfera de *Watson* (como no aglomerado perfeito).

O orbital de referência que utilizamos nos aglomerados $17Td/As^{(35)}$ e $17Td/B_{As}$ é o orbital de simetria $1t_1$.

Apresentamos nas figuras 4.2 (a) e (b) os espectros de energia autoconsistente dos aglomerados $17Td/As^{(35)}$ e $17Td/B_{As}$, respectivamente. Como é possível observar, o espectro do aglomerado $17Td/B_{As}$ é constituído de 2 estados a_1 , 1 estado e , 1 estado t_1 e 3 estados t_2 ($2a_1 + e + t_1 + 3t_2$) como no cristal perfeito. No entanto, o estado $3t_2$, situado em $E = E_v + 0,35$ eV, está ocupado com apenas 4 elétrons, enquanto que no aglomerado do cristal perfeito estava totalmente ocupado e definia o topo da faixa de valência.

Figura 4.2. - Espectros de energia autoconsistente para os aglomerados: (a) $17\text{Td}/\text{As}^{(35)}$ e (b) $17\text{Td}/\text{B}_{\text{As}}$. FV significa faixa de valência e FC significa faixa de condução. Os números entre parênteses são a distribuição de carga na esfera do átomo Q2 (As no aglomerado $17\text{Td}/\text{As}$ e B no aglomerado $17\text{Td}/\text{B}_{\text{As}}$) e os pontos indicam a ocupação do orbital localizado na faixa proibida.

A tabela 4.2. apresenta as energias orbitais, as distribuições de carga normalizadas a um elétron, nas várias regiões do aglomerado 17Td/B_{As}, e a carga total para cada esfera atômica e para a região interatômica. Comparando as distribuições de carga deste sistema com as distribuições de carga do aglomerado 17Td/As⁽³⁵⁾, concluímos que os resultados encontrados para os dois aglomerados não diferem significativamente.

Tabela 4.2 - Energias orbitais, distribuições de carga normalizadas a um elétron e distribuição de carga total, em elétrons, para o aglomerado 17Td/B_{As}

sim.(ocup.)	E(eV)	Q2	Q3	Q4	QI
1a ₁ (2)	-6,33	0,53	0,29	0,01	0,16
2a ₁ (2)	-3,16	0,25	0,46	0,14	0,14
3a ₁ (0)	1,24	0,03	0,15	0,68	0,14
1e(4)	-0,12	-	0,06	0,76	0,18
1t ₁ (6)	-0,15	-	0,06	0,75	0,18
1t ₂ (6)	-4,52	0,04	0,70	0,10	0,16
2t ₂ (6)	-0,15	0,02	0,07	0,73	0,18
3t ₂ (4)	0,35	0,28	0,10	0,46	0,16
Carga Total = 479,0		5,0	29,7	29,2	5,1

Dos resultados obtidos podemos dizer que a impureza de boro interage com a rede e introduz um estado profundo com dois buracos (3t₂), localizado na faixa proibida do GaAs. Este estado profundo origina-se da interação do orbital 2p¹ (t₂ em simetria Td) da valência do boro atômico com orbitais t₂ dos Ga primeiros vizinhos resultando no orbital 3t₂, ocupado com 4 elétrons e localizado na faixa proibida. Os orbitais 1a₁ e 2a₁ totalmente ocupados, localizados dentro da faixa de valência, originam-se da interação do orbital 2s² (a₁ em simetria Td), da valência do boro atômico, com os orbitais a₁ dos Ga primeiros vizinhos, resultando nos orbitais 1a₁ (53% da carga no boro) e 2a₁ (25% da carga no boro).

Calculamos autoconsistentemente as energias de repulsão coulombiana do aglomerado $17\text{Td}/\text{B}_{\text{As}}$ em diferentes estados de carga. Nestes cálculos a neutralidade do aglomerado é sempre mantida. Assim quando calculamos o espectro de energias do aglomerado $17\text{Td}/\text{B}_{\text{As}}^-$ (boro substituindo o arsênio, negativamente ionizado ou com um elétron adicional) retiramos um elétron da esfera de *Watson* e o adicionamos ao orbital $3t_2$. Quando o aglomerado calculado é $17\text{Td}/\text{B}_{\text{As}}^{--}$, dois elétrons são removidos da esfera de *Watson* e adicionados ao orbital $3t_2$. Já quando o aglomerado é $17\text{Td}/\text{B}_{\text{As}}^+$ um elétron é removido do orbital $3t_2$ e adicionado a esfera de *Watson*. As figuras 4.3 (a)-(d) apresentam os resultados autoconsistentes da energia do orbital $3t_2$ do aglomerado $17\text{Td}/\text{B}_{\text{As}}$ em diferentes estados de carga. Na tabela 4.3. são dadas as energias orbitais e as distribuições de carga normalizadas a um elétron para o orbital $3t_2$ nos diferentes estados de carga.

Figura 4.3 - Localização na faixa proibida do orbital $3t_2$ dos aglomerados: (a) $17\text{Td}/\text{B}_{\text{As}}^+$; (b) $17\text{Td}/\text{B}_{\text{As}}^0$; (c) $17\text{Td}/\text{B}_{\text{As}}^-$ e (d) $17\text{Td}/\text{B}_{\text{As}}^{--}$. FV significa faixa de valência e FC significa faixa de condução. Os pontos indicam a ocupação do orbital $3t_2$.

Tabela 4.3 - Energias orbitais e distribuições de carga, normalizadas a um elétron, para o orbital $3t_2$ do aglomerado $17Td/B_{As}$ em diferentes estados de carga.

Estado de carga	ocupação	E(eV)	Q2	Q3	Q4	QI
B_{As}^+	3	0,23	0,32	0,10	0,42	0,16
B_{As}^0	4	0,35	0,28	0,10	0,46	0,16
B_{As}^-	5	0,45	0,24	0,11	0,49	0,17
B_{As}^{--}	6	0,54	0,21	0,11	0,52	0,17

Pelo resultado apresentado na figura 4.3 e na tabela 4.3 podemos perceber que a energia de repulsão coulombiana é da ordem de 0,10 eV e aumenta linearmente com o aumento do número de elétrons no orbital $3t_2$. Podemos verificar que a adição consecutiva de elétrons neste orbital, feita de modo a simular os vários estados de carga do sistema, tem como consequência uma diminuição da quantidade de carga na esfera de B. Esse decréscimo é da ordem de 0,04 elétrons por elétron adicional, mostrando, portanto uma maior delocalização da carga no orbital do defeito na medida em que o orbital t_2 é ocupado. Como B (s^2p^1) substitui o As (s^2p^3), quando acrescentamos elétrons no orbital $3t_2$ (oriundos da hibridização entre B e Ga), estes elétrons reforçam a ligação química entre os átomos, diminuindo a quantidade de carga na esfera do B.

Os espectros de energia apresentados até o momento foram simulados dentro do formalismo de *Hartree-Fock* restrito, o qual é suposto descrever sistemas que apresentam configuração de camada fechada. Como alguns sistemas apresentam resultados que podem ser classificados como apresentando configuração eletrônica de camada aberta, utilizamos o formalismo de *Hartree-Fock* não restritivo, o qual introduz a chamada polarização de spin. As figuras 4.4 (a)-(d) apresentam os resultados autoconsistentes, considerando-se a polarização de spin, do orbital $3t_2$ do

aglomerado 17Td/B_{As} em diferentes estados de carga. As figuras 4.5 (a)-(c) apresentam: (a) a repulsão coulombiana (E_c) como função da ocupação (N) do orbital $3t_2$, (b) a repulsão coulombiana mais o desdobramento de "exchange" (E) como função da ocupação (N) do orbital $3t_2$ e (c) a diferença entre a repulsão coulombiana do orbital $3t_2$ com ocupação N e a repulsão coulombiana do orbital $3t_2$ com ocupação igual a 3 elétrons ($\Delta E = E_c(N) - E_c(3)$) como função da ocupação (N). Nessa figura 4.5(c) apresentamos, também, o desdobramento de "exchange" ($\Delta E_{EX} = \epsilon_{t_-} - \epsilon_{t_+}$) como função da ocupação (N). Na tabela 4.4 apresentamos as energias orbitais, as distribuições de carga normalizadas a um elétron e os possíveis estados de muitos elétrons do orbital $3t_2$ do aglomerado 17Td/B_{As} em diferentes estados de carga e considerando-se a polarização de spin.

Figura 4.4 - Energias autoconsistentes, considerando-se a polarização de spin, do orbital $3t_2$ dos aglomerados: (a) 17Td/B_{As}⁺; (b) 17Td/B_{As}⁰; (c) 17Td/B_{As}⁻ e (d) 17Td/B_{As}²⁻. FV significa faixa de valência e FC significa faixa de condução. Os pontos indicam a ocupação do orbital $3t_2$ e as setas indicam a ocupação dos orbitais t_+ (t_2 com spin-up) e t_- (t_2 com spin-down).

Tabela 4.4 - Configurações spin polarizadas, spin (S), estado fundamental de muitos elétrons ($^{2S+1}\Gamma_i$), energias orbitais para spin-up e spin-down, e distribuições de carga normalizadas a um elétron para spin-up e spin-down do orbital $3t_2$ do aglomerado $17Td/B_{As}$ em diferentes estados de carga.

Configurações e Estados de carga	S	$^{2S+1}\Gamma_i$	E(eV)	Q2	Q3	Q4	Q1
B_{As}^+ t_+^3	3/2	4A_2	-0,07	0,27	0,08	0,49	0,16
t_-^0	3T_1		0,90	0,06	0,12	0,66	0,16
B_{As}^0 t_+^3	1	3T_1	0,04	0,32	0,08	0,43	0,16
t_-^1			0,83	0,07	0,12	0,65	0,16
B_{As}^- t_+^3	1/2	2T_2	0,18	0,32	0,08	0,44	0,16
t_-^2			0,78	0,07	0,12	0,65	0,16
B_{As}^{--} t_2^6	0	1A_1	0,54	0,21	0,11	0,52	0,17

Obs.: t_+ - spin-up; t_- - spin-down.

Podemos observar que a introdução de efeitos de polarização de spin é de grande importância na descrição do centro B_{As} . O desdobramento de "exchange", $\Delta E_{EX} = \epsilon_{t_-} - \epsilon_{t_+}$ (ϵ_{t_x} - energia do orbital t_2 , + - spin-up, - - spin-down), varia entre 0,60 eV e 0,97 eV para os diversos estados de carga simulados no aglomerado $17Td/B_{As}$. De modo diferente da repulsão coulombiana, o desdobramento de "exchange" diminui com o aumento do número de elétrons no orbital t_2 . Este efeito é uma consequência da maior distribuição de carga do orbital, conforme o número de elétrons

de valência do boro aproxima-se do número de elétrons de valência do arsênio. Quanto mais distribuída a carga, menor o desdobramento por "exchange". Também contribui para isso a redução do spin do centro (de 3/2 para 0) com aumento da ocupação do orbital $3t_2$.

Figura 4.5 - (a) E_c (repulsão coulombiana) vs N (ocupação), (b) E (repulsão coulombiana mais desdobramento de "exchange") vs N (ocupação) e (c) $\Delta E_c(E_c(N) - E_c(3))$ e $\Delta E_{EX}(\varepsilon_{t-} - \varepsilon_{t+})$ vs N (ocupação).

As figuras 4.5 (a)-(c) demonstram graficamente essas observações. Enquanto a repulsão coulombiana cresce linearmente com a ocupação (ΔE_c - figura 4.5 (c)), o desdobramento de "exchange" (ΔE_{EX} - figura 4.5 (c)) diminui linearmente com a ocupação. No entanto, como o centro B_{As} é um sistema fortemente localizado, o desdobramento de "exchange" é grande, invertendo a posição energética, na faixa proibida, dos níveis de energia dos diferentes estados de carga (figura 4.5 (a) e (b)). Dessa forma, o centro B_{As} apresentaria um comportamento tipo U-negativo se todos os estados de carga do centro estivessem associados com a mesma configuração

estrutural (Td) suposta neste trabalho. Esse sistema seria, portanto, um exemplo de sistema onde o U-negativo seria devido à variação da hibridização como o suposto no trabalho de *Mota e Fazio*⁽²¹⁵⁾. As distorções JT sofridas pelos estados de carga B_{As}^0 (forte) e B_{As}^- (fraca) não seriam suficientes para inverter a variação pronunciada do termo de energia de muitos corpos e o comportamento U-negativo seria devido a interação do boro com a rede cristalina (segundo *Zhang e Chadi*⁽⁸⁸⁾, o B_{As}^0 faria apenas três ligações com os Ga, primeiros vizinhos; o B_{As}^- teria três ligações fortes com os três Ga primeiros vizinhos e uma ligação fraca com o quarto Ga primeiro vizinho).

Na terceira coluna da tabela 4.4, apresentamos os possíveis estados fundamentais de muitos elétrons (estimados por teoria de grupos) para os diferentes estados de carga do aglomerado 17Td/ B_{As} .

O centro B_{As}^{--} deve ser estável em relação às distorções do tipo Jahn-Teller pois tem estado fundamental 1A_1 , não degenerado.

Para o centro B_{As}^- , o estado fundamental (em simetria Td) é 2T_2 ($S = 1/2$), triplamente degenerado. Sob o ponto de vista do teorema de *Jahn-Teller*⁽²¹¹⁾ esse centro, como tem um estado fundamental triplamente degenerado, deve distorcer até uma simetria onde o estado fundamental seja não degenerado. Se o centro B_{As}^- distorcer, por exemplo, até uma simetria C_{2v} , o estado fundamental será descrito por uma das três configurações 2A_1 , 2B_1 e 2B_2 (três singletos). As outras duas devem ser as configurações que descrevem estados excitados (possivelmente energeticamente próximos ao estado fundamental).

O centro B_{As}^0 , em configuração de alto-spin ($S = 1$) tem estado fundamental 3T_1 e deve sofrer distorção *Jahn-Teller*. Em simetria C_{2v} , o estado fundamental será 3A_2 e os estados excitados serão 1A_1 e 1A_2 . Em configuração de baixo-spin ($S = 0$) o estado fundamental pode ser 1A_1 , 1E ou 1T_2 e será estável em simetria Td somente se o estado fundamental for 1A_1 .

Para o centro B_{As}^+ , em configuração de alto-spin ($S = 3/2$), o estado fundamental é 4A_2 , não sofre distorção *Jahn-Teller* e será estável em simetria Td. Se a configuração for de baixo-

spin ($S = 1/2$) (não calculado), o estado fundamental será 2E , 2T_1 ou 2T_2 e não será estável em simetria Td.

Finalmente, se assumirmos que os estados fundamentais são de alto-spin, então teremos que o centro B_{As}^{--} é estável em simetria Td com estado fundamental singlete 1A_1 . O centro B_{As}^- deve ser instável em simetria Td e se a simetria final for C_{2v} ou menor, o estado fundamental será um singlete, com $S = 1/2$, acompanhado de dois estados excitados também singletos. O centro B_{As}^0 também deve ser instável em simetria Td e em simetria C_{2v} ou menor terá um singlete 3A_2 como estado fundamental, com spin $S = 1$ e dois singletos como estados excitados. Diferentemente dos outros dois centros, o centro B_{As}^+ deve ser estável em simetria Td, com um estado fundamental singlete 4A_2 , com spin $S = 3/2$. Ou seja, somente os estados de carga B_{As}^+ e B_{As}^{--} são estáveis em simetria Td, dentro da suposição de que estados de alto-spin são favorecidos.

Com as funções de onda obtidas pelo cálculo autoconsistente, calculamos o campo hiperfino de contato A para os estados de carga que deveriam ser observados por EPR ("*Electron Paramagnetic Resonance*") e os resultados são apresentados na tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Campo hiperfino de contato A (cm^{-1}) para o boro no aglomerado $17Td/B_{As}$

Estados de carga		B_{As}^+ $S = 3/2$	B_{As}^0 $S = 1$	B_{As}^- $S = 1/2$
A (cm^{-1})	^{11}B	$7,99 \cdot 10^{-3}$	$7,42 \cdot 10^{-3}$	$6,43 \cdot 10^{-3}$
	^{10}B	$2,68 \cdot 10^{-3}$	$2,54 \cdot 10^{-3}$	$2,15 \cdot 10^{-3}$

Para compararmos nossos resultados com os resultados experimentais devemos estimar as energias de ionização e as energias de *Mott-Hubbard*. Com essas energias analisaremos a estabilidade dos estados de carga como função da energia do *nível de Fermi*. É importante observar

que nossos cálculos usam rede não relaxada ou distorcida, estados de alto-spin e não utilizam as interações de multipletto.

As energias de ionização permitem a comparação com medidas experimentais de técnicas tais como as espectroscopias de fotoionização e DLTS (*"Deep Level Transient Spectroscopy"*). Em nosso trabalho elas são calculadas a partir da construção dos estados de transição de Slater⁽³³⁾, onde as energias das transições são obtidas diretamente das energias orbitais de um elétron utilizando-se o conceito da meia ocupação. Calculamos as transições $E_i(0/+)$ (primeiro estado doador), $E_i(-/0)$ (primeiro estado aceitador) e $E_i(--/-)$ (segundo estado aceitador).

Para calcular as energias de ionização dos sistemas devemos lembrar que dentro do modelo de um elétron (teorias do campo médio) elas são calculadas pela diferença entre as energias totais E_T das configurações envolvidas. Para o centro B_{As} temos:

$$E_i(N/N') = E_T(t_+^n t_-^m) - E_T(t_+^{n'} t_-^{m'}) \quad (4.1)$$

com:

$$N = n + m \quad N > N'$$

$$N' = n' + m'$$

onde $E_T(t_+^n t_-^m)$ é a energia total do estado de carga com ocupação n no orbital t_+ (t_2 com spin-up) e ocupação m no orbital t_- (t_2 com spin-down).

O processo que queremos descrever é do tipo fotoionização, onde um elétron é removido da faixa de valência e adicionado ao orbital t_2 do B_{As} , criando um buraco na faixa de valência (FV^{-1}) e promovendo uma sucessão de estados de carga que vai do B_{As}^+ ao B_{As}^{--} .

A primeira dessas transições ionização, a qual chamaremos primeiro estado doador, corresponde à remoção de um elétron da faixa de valência, que é adicionado ao orbital t_2 do B_{As}^+ , passando o centro para o estado de carga B_{As}^0 . Portanto, a energia de ionização será:

$$E_i(4/3) = E_i(0/+) = E_T(FV^{-1}, t_+^3 t_-^1) - E_T(FV^0, t_+^3 t_-^0) \quad (4.2)$$

FV - faixa de valência.

Na segunda transição ionização, que é o primeiro estado aceitador, um elétron é removido da faixa de valência e adicionado ao orbital t_2 do B_{As}^0 , que passa para o estado de carga B_{As}^- .

$$E_i(5/4) = E_i(-/0) = E_T(FV^{-1}, t_+^3 t_-^2) - E_T(FV^0, t_+^3 t_-^1) \quad (4.3)$$

E a terceira transição ionização, ou segundo estado aceitador será aquela onde removemos um elétron da faixa de valência e adicionamos ao orbital t_2 do B_{As}^- , que passa para o estado de carga B_{As}^{--} .

$$E_i(6/5) = E_i(--/-) = E_T(FV^{-1}, t_2(6)) - E_T(FV^0, t_+^3 t_-^2) \quad (4.4)$$

Nos cálculos que utilizam a aproximação de densidade local é comum utilizar-se a construção dos estados de transição de Slater⁽³³⁾, através da qual as expressões (4.1-4) podem ser obtidas diretamente das energias orbitais de um elétron, utilizando-se o conceito da meia ocupação, isto é:

$$E_i(0/+) = \varepsilon_{t_-} (FV^{-0,5}, t_+^3 t_-^{0,5}) \quad (4.5)$$

$$E_i(-/0) = \varepsilon_{t-} \left(FV^{-0,5}, t_+^3 t_-^{1,5} \right) \quad (4.6)$$

$$E_i(--/-) = \varepsilon_{t-} \left(FV^{-0,5}, t_+^3 t_-^{2,5} \right) \quad (4.7)$$

Como é sabido, diferentes concentrações de estados de carga de um centro convivem em um mesmo material. A proporção entre essas concentrações depende da posição energética do *nível de Fermi* ou de outra forma, da ocupação dos diferentes níveis eletrônicos situados na faixa proibida do cristal. Em nossos cálculos, estimamos esta estabilidade (de forma relativa) utilizando o estado de carga B_{As}^0 como referência e fixando o zero da energia nesse sistema ($E_T(N=4)=0$). São comparados os estados de carga B_{As}^+ , B_{As}^0 , B_{As}^- e B_{As}^{--} .

Assim, a energia total de um sistema de N elétrons em equilíbrio com um reservatório, a um potencial químico μ (energia de Fermi), será:

$$\tilde{E}(N, \mu) = E_T(N) - \mu \Delta N \quad (4.8)$$

onde ΔN é a diferença entre o número de elétrons do estado de carga com N elétrons e o número de elétrons N_0 do estado de carga neutro, $\Delta N = N - N_0$. Para o boro, $N_0 = 4$.

Assim:

$$\tilde{E}(N=3, \mu) = E_T(3) + \mu \quad (4.9)$$

$$\tilde{E}(N=4, \mu) = E_T(4) \quad (4.10)$$

$$\tilde{E}(N=5, \mu) = E_T(5) - \mu \quad (4.11)$$

$$\tilde{E}(N = 6, \mu) = E_T(6) - 2\mu \quad (4.12)$$

ou de outra forma, usando as expressões 4.1-4:

$$\tilde{E}(N = 3, \mu) = E_T(4) + E_i(0 / +) + \mu \quad (4.13)$$

$$\tilde{E}(N = 4, \mu) = E_T(4) \quad (4.14)$$

$$\tilde{E}(N = 5, \mu) = E_T(4) + E_i(- / 0) - \mu \quad (4.15)$$

$$\tilde{E}(N = 6, \mu) = E_T(4) + E_i(- / 0) + E_i(- - / -) - 2\mu \quad (4.16)$$

E as energias relativas ao topo da faixa de valência, com $E_T(4) = 0$, serão:

$$\Delta E(N = 3, \mu) = \mu + E_i(0 / +) \quad (4.17)$$

$$\Delta E(N = 4, \mu) = 0 \quad (4.18)$$

$$\Delta E(N = 5, \mu) = E_i(- / 0) - \mu \quad (4.19)$$

$$\Delta E(N = 6, \mu) = E_i(- / 0) + E_i(- - / -) - 2\mu \quad (4.20)$$

A energia de *Mott-Hubbard* ($U^{\alpha\beta}$) é definida como a "energia necessária para transferir um elétron de um orbital α de uma impureza, para o orbital β de uma impureza em um sítio distante". É, dessa forma, um outro modo de estimar a estabilidade do estado de carga. Quando realizamos esse processo para o centro B_{As}^0 , primeiro removemos um elétron do orbital t_{-} do B_{As}^0 ,

que se transforma em B_{As}^+ , gastando para isso uma energia $E_i(0/+)$. Posteriormente, esse elétron é adicionado a um orbital t_- do B_{As}^0 em um sítio distante, transformando o centro em B_{As}^- e gastando uma energia $E_i(-/0)$. A energia de *Mott-Hubbard* é dada pela diferença entre as duas energias envolvidas nas transferências:

$$U^{t-t-}(B_{As}^0) = E_i(-/0) - E_i(0/+) \quad (4.21)$$

Um outro processo possível é esse onde removemos um elétron do orbital t_- do B_{As}^- e adicionamos esse elétron ao orbital t_- de um B_{As}^- em um sítio distante. A energia de *Mott-Hubbard* envolvida será:

$$U^{t-t-}(B_{As}^-) = E_i(--/-) - E_i(-/0) \quad (4.22)$$

Em sistemas onde a energia de campo médio prevalece, a energia de *Mott-Hubbard* é sempre positiva, ou seja, $E_i(0/+) < E_i(-/0) < E_i(--/-)$. No entanto, outros termos podem ser importantes e a energia de *Mott-Hubbard* é a soma dessas contribuições tal que podemos escrever^(99,100,216):

$$U^{t-t-}(B_{As}^N) = U_{VER} + U_R + U_{JT} + \Delta U_{MC} \quad (4.23)$$

O termo eletrônico vertical U_{ver} é positivo, refletindo a repulsão intereletrônica coulombiana devido a adição de um elétron ao sistema, apesar dos efeitos de blindagem. É dado tipicamente pelas energias de campo médio, no qual estão incluídos os efeitos da simetria do campo cristalino atuando no defeito em uma rede não relaxada.

O termo U_R corresponde às relaxações simétricas e o termo U_{JT} corresponde às distorções *Jahn-Teller* estáticas e dinâmicas. O último termo, ΔU_{MC} corresponde às energias de "exchange" e correlação eletrônica.

Sabe-se que para impurezas convencionais, com função de onda com caráter delocalizado, o termo U_{ver} prevalece e a energia de Mott-Hubbard é positiva, com a energia da transição aceitadora maior que a da transição doadora na faixa proibida. Em vidros calcogênicos é bem conhecido o U-negativo de *Anderson*⁽²¹²⁾, onde os efeitos de relaxação da rede estabilizam mais as configurações ricas (com energia total mais baixa) em elétrons do que as configurações pobres em elétrons. Em sistemas onde as funções de onda da impureza tem caráter fortemente localizado, o termo ΔU_{MC} , devido aos efeitos de muitos corpos, pode contribuir para estabilizar configurações com U-negativo^(215,216).

Utilizando os conceitos expostos anteriormente, obtivemos os valores para as energias de ionização para o sistema GaAs:B_{As} cujos os resultados são:

$$E_i(0/+)=0,90 \text{ eV} \quad (4.24)$$

$$E_i(-/0)=0,83 \text{ eV} \quad (4.25)$$

$$E_i(--/-)=0,78 \text{ eV} \quad (4.26)$$

As energias relativas encontradas são:

$$\Delta E(N=3, \mu)=0,90+\mu \quad (4.27)$$

$$\Delta E(N=4, \mu)=0 \quad (4.28)$$

$$\Delta E(N=5, \mu)=0,83-\mu \quad (4.29)$$

$$\Delta E(N = 6, \mu) = 1,61 - 2\mu \quad (4.30)$$

A figura 4.6 mostra as energias das transições ionizações do centro B_{As} em simetria T_d . Observamos novamente o comportamento característico de um centro U-negativo. Podemos dizer que o centro B_{As} pode ter comportamento U-negativo típico se os termos que não levamos em consideração (U_R , U_{JT} , etc.) não forem relevantes para a inversão desse comportamento.

Figura 4.6 - Energias das transições ionização do centro B_{As} na configuração ideal (T_d).

As energias de *Mott-Hubbard* encontradas foram:

$$U^{t-t-}(B_{As}^0) = -0,070 \text{ eV} \quad (4.31)$$

$$U^{t-t-}(B_{As}^-) = -0,050 \text{ eV} \quad (4.32)$$

Devemos ressaltar que esse resultado só leva em conta o termo U_{VER} da equação (4.23) e, aproximadamente, o termo ΔU_{MC} (polarização de spin $\pm$ correlação eletrônica). Com as distorções da rede, previstas para os estados de carga B_{As}^0 e B_{As}^- , o centro pode passar a ser U-positivo ou zero.

Figura 4.7 - ΔE (energia relativa do defeito B_{As}) vs μ (potencial químico). No eixo μ apresentamos duas escalas: (a) com os resultados obtidos e (b) fixando o ponto E_I ($E_I = 0,78 \text{ eV}$ no cálculo) em $E_v + 0,203 \text{ eV}$. Obs.: A largura da faixa proibida obtida em nossos cálculos foi $E_g^T = 1,16 \text{ eV}$ e a largura experimental é $E_g^{Ex} = 1,519 \text{ eV}$ ($T = 0K$).

A figura 4.7 mostra as energias relativas referentes aos estados de carga do centro B_{As} como função do potencial químico. Podemos observar que a energia relativa do defeito é fortemente dependente do potencial químico e tem um ponto de inversão, denotado por E_I . Como foi observado que o espectro LVM característico do B_{As}^{--} desaparece para $E_f < E_v + 0,203$ eV, o ponto de inversão observado na figura 4.7 deve corresponder a essa energia. Assumindo que E_I esteja localizado em $E_v + 0,203$ eV (veja a figura 4.7), podemos dizer que o estado de carga neutro (B_{As}^0) comporta-se como um centro profundo e o estado de carga duplamente ionizado B_{As}^{--} comporta-se como um centro raso. Os estados de carga B_{As}^0 , B_{As}^- e B_{As}^{--} convivem dentro da faixa proibida e a relação entre suas concentrações é dependente da energia do nível de Fermi. Quando $E_f < E_I$, $[B_{As}^0] > [B_{As}^-]$, $[B_{As}^{--}]$ quando $E_f > E_I$, $[B_{As}^{--}] > [B_{As}^0]$, $[B_{As}^-]$.

Um terceiro nível de ionização (0/+) deve existir, mas o estado de carga B_{As}^+ não deve ser estável já que a energia do seu estado fundamental deve estar dentro da faixa de valência. Esta transição ionização só deve ser observada quando um elétron é excitado do B_{As}^0 para a faixa de condução e com $E_f < E_I$, quando B_{As}^0 é estável.

Sumarizando nossos resultados podemos dizer que o centro B_{As} é um defeito do tipo sp ligado onde o B substitui um As na rede cristalina do GaAs e reconstitui parcialmente as ligações químicas com os 4 Ga primeiros vizinhos na rede. Essa reconstituição é maior quando o número de elétrons no orbital $3t_2$ é igual a 6, como no cristal perfeito.

O centro B_{As} deve existir em pelo menos três estados de carga (B_{As}^0 , B_{As}^- e B_{As}^{--}) que convivem dentro da faixa proibida em concentrações que dependem da energia do nível de Fermi. Um ponto E_I (o qual atribuímos a $E_I = 203$ meV) marca a inversão das relações entre as concentrações dos estados de carga; para $E_f < E_I$, $[B_{As}^0] > [B_{As}^-]$, $[B_{As}^{--}]$, para $E_f > E_I$, $[B_{As}^{--}] > [B_{As}^0]$, $[B_{As}^-]$. Um quarto centro B_{As}^+ pode existir quando $E_f < E_I$, (B_{As}^0 é estável) e um elétron for excitado do B_{As}^0 para a faixa de condução.

Do ponto de vista da simetria, observamos que os centros B_{As}^+ e B_{As}^{--} , com estados fundamentais 4A_2 e 1A_1 , respectivamente, são estáveis em simetria Td. Já os centros B_{As}^0 e B_{As}^- , com estados fundamentais 3T_1 e 2T_2 (em simetria Td), respectivamente, são instáveis em simetria Td e devem sofrer distorções JT para uma simetria na qual o estado fundamental seja não degenerado.

Calculamos as energias das transições ionização ($E_i(0/+) = 0,90$ eV, $E_i(-/0) = 0,83$ eV e $E_i(--/-) = 0,78$ eV) e com elas as energias de Mott-Hubbard ($U^{t-t-}(B_{As}^0) = -0,07$ eV e $U^{t-t-}(B_{As}^-) = -0,05$ eV). Observamos que esses centros apresentam um comportamento do tipo U-negativo onde as configurações com mais elétrons são as mais estáveis e as transições ionização são invertidas energeticamente dentro da faixa proibida ($E_i(0/+) > E_i(-/0) > E_i(--/-)$). Os centros B_{As}^0 e B_{As}^- são profundos e o centro B_{As}^{--} é raso. É importante observar que estes resultados foram obtidos utilizando polarização de spin e que não foram incluídas as distorções e relaxações da rede e as interações de multipletto.

Três estados de carga são paramagnéticos e deveriam ser observados por EPR: B_{As}^+ ($S = 3/2$), B_{As}^0 ($S = 1$) e B_{As}^- ($S = 1/2$).

Para comparar nossos resultados com as observações experimentais devemos lembrar que o estado de carga B_{As}^0 , com estado fundamental 3T_1 em simetria Td, deve distorcer, segundo o teorema de *Jahn-Teller*, para uma simetria onde o estado fundamental seja não degenerado. Em simetria C_{3v} e configuração de alto-spin, ele desdobra-se em 3A_2 , 1A_1 e 1A_2 . A transição aceitadora (-/0) corresponderia a captura, pelo B_{As}^0 , de um elétron fotoexcitado da banda de valência, transformando-o em B_{As}^- e emitindo um buraco na banda de valência (BV^{-1}):

$$B_{As}^0(^3A_2) + e_{BV} + h\nu_1 \rightarrow B_{As}^-(^2T_2) + BV^{-1} \quad (4.33)$$

$$B_{As}^0(^1A_1) + e_{BV} + h\nu_2 \rightarrow B_{As}^-(^2T_2) + BV^{-1} \quad (4.34)$$

$$B_{As}^0(^1A_2) + e_{BV} + h\nu_3 \rightarrow B_{As}^-(^2T_2) + BV^{-1} \quad (4.35)$$

Portanto, o espectro de fotoionização (-/0) do B_{As} seria um tripleto com a separação das linhas igual a das energias da distorção JT.

O B_{As}^- tem estado fundamental 2T_2 , que em simetria C_{3v} desdobra-se em 2A_1 e 2E . A fotoionização (--/-) correspondente seria:

E o espectro de fotoionização (--/-) é um dubleto.

Apesar dos valores absolutos obtidos das energias de ionização, $E_i (-/0) = 0,83$ eV e $E_i (--/-) = 0,78$ eV, serem muito diferentes das do duplo aceitador, vamos atribuir a transição fotoionização (-/0) ao aceitador 203 meV e a (--/-) ao aceitador 78 meV, pelas seguintes razões:

- A energia de *Mott-Hubbard* obtida $U(B_{As}^-) = -50$ meV é da ordem da observada experimentalmente $U_{Exp} = 108$ meV^(78,87).
- A dependência do estado de carga com a energia do nível de Fermi obtida (figura 4.7) corresponde ao comportamento observado experimentalmente^(56,74,75,90), lembrando que a proporção entre as absorções dos níveis 78/203 meV depende da posição inicial do nível de Fermi⁽⁵⁰⁾.
- Os espectros de fotoionização obtidos com alta resolução^(53,54,56,78,87) mostram que a transição 78 meV é um dubleto (70,8 meV e 72,7 meV) com separação entre as linhas igual a 1,9 meV. A transição 203 meV é um tripleto (172,3 meV, 181,0 meV e 186,3 meV) com separação total entre as linhas igual a 14 meV.

Desse modo, o dubleto 78 meV corresponde a transição $(-/-)$ com o estado fundamental 2T_2 do B_{As}^- fracamente perturbado por JT. O tripleto 203 meV corresponde a transição $(-/0)$ com o estado fundamental 3T_1 do B_{As}^0 fortemente perturbado por JT.

Reforçando as nossas atribuições, queremos observar que cálculos de estrutura realizados recentemente por *Zhang e Chadi*⁽⁸⁸⁾ (supercélula) e *Jones e Öberg*⁽⁸⁹⁾ (aglomerado molecular) usando métodos de primeiros princípios com pseudopotencial autoconsistente e aproximação local com funcional densidade, chegaram a resultados semelhantes.

O estado de carga B_{As}^{--} é estável em simetria Td e sofre apenas uma relaxação simétrica onde os 4 Ga primeiros vizinhos deslocam-se na direção do B_{As} . Esse estado dá origem a um nível raso na banda proibida. *Jones e Öberg*⁽⁸⁹⁾ calcularam frequências LVM iguais a 604 cm^{-1} (^{11}B) e 638 cm^{-1} (^{10}B) próximos aos valores experimentais (601 cm^{-1} e 628 cm^{-1}).

O B_{As}^0 é fortemente deslocado na direção $\langle 111 \rangle$ contrária a um Ga primeiro vizinho, rompendo uma ligação B-Ga e reforçando as outras três e com simetria final C_{3v} . O nível de energia correspondente ao B_{As}^0 é profundo na banda proibida.

Apenas uma pequena distorção na direção $\langle 111 \rangle$ é sofrida pelo B_{As}^- , sem romper a ligação B-Ga, com simetria C_{3v} e nível de energia próximo a borda da banda de valência.

Segundo esses autores, o centro B_{As} é U-negativo com a energia do estado B_{As}^0 maior que a do B_{As}^{--} dentro da banda proibida. O aceitador 78 meV corresponderia a transição $(-/-0)$ e o aceitador 203 meV à transição $(-/0)$. *Zhang e Chadi*⁽⁸⁸⁾ também calcularam a dependência do estado de carga com a energia do *nível de Fermi*, que é bastante semelhante a observada experimentalmente e em nossos resultados.

Enfim, podemos concluir que apesar das limitações do método de aglomerado EM-X α (normalmente usado para defeitos profundos) e dos fatores que não consideramos (distorções JT) os resultados obtidos estão em ótimo acordo com as observações experimentais e com os cálculos teóricos, permitindo uma caracterização muito positiva do centro B_{As} .

4.2.2 - Sistema GaAs: B_{As} - Si_{Ga}

No cálculo da estrutura eletrônica do centro B_{As} - Si_{Ga} utilizamos o aglomerado $26C_{3V}$:8-4 20% menor, descrito na seção 3.4, com um boro substituindo um As tipo 2 e um silício substituindo um Ga tipo 3 ($1B1Si3Ga3As6Ga6As3Ga3As$). A representação esquemática do aglomerado $26C_{3V}/(B_{As}$ - $Si_{Ga})$ é mostrada na figura 4.8.

Figura 4.8 - Representação esquemática do aglomerado $26C_{3V}/(B_{As}$ - $Si_{Ga})$.

As posições atômicas são as mesmas do aglomerado $26C_{3V}$:8-4 20% menor, como descritas na seção 3.4. Os raios dos átomos substitucionais são os mesmos dos átomos que

substituem e portanto, o raio do boro é $r_B = 2,2553 \text{ua}$ e o raio do silício é $r_{Si} = 2,3681 \text{ua}$. O parâmetro de troca do boro é $\alpha_{Si} = 0,7275^{(25)}$ e o da região interatômica é $\alpha_W = 0,7098$. O estado $1s^2$ do boro foi tratado como de caroço e os estados $2s^2 2p^1$ como de valência. Para o silício, os estados $1s^2 2s^2 2p^6$ são tratados como de caroço e os estados $3s^2 3p^2$ são tratados como de valência. Na expansão em ondas esféricas utilizamos $\ell = 0, 1, 2$ para o boro, o silício e a esfera externa e $\ell = 0, 1$ para os demais átomos. Antes de iniciar a autoconsistência 42 elétrons devem ser transferidos para a esfera de *Watson*. O estado de referência utilizado foi o estado $3a_2$ do cristal perfeito.

A figura 4.9 mostra o espectro de energia autoconsistente para o aglomerado $26C_{3v}/(B_{As}-Si_{Ga})$ e podemos observar que ele é constituído de 8 estados a_1 , 3 estados a_2 e 10 estados e ($8a_1+3a_2+10e$), com o estado $10e$ ocupado com apenas três elétrons. Comparando com o espectro do aglomerado $26C_{3v}:8-4$ 20% menor (figura 3.5(b)), observamos que os espectros são muito semelhantes, a não ser pelo orbital $10e(3)$ localizado em $E_v+0,10\text{eV}$ e pelo orbital $5a_1$ em $E_v-5,59\text{eV}$. Esses orbitais são originados do desdobramento do orbital t_2 do B_{As} pelo campo cristalino C_{3v} e pela interação covalente entre B_{As} e Si_{Ga} .

Figura 4.9 - Espectro de energia autoconsistente para o aglomerado $26C_{3V}/(B_{As}-Si_{Ga})$. FV significa faixa de valência e FC significa faixa de condução. Os números entre parênteses são a distribuição de carga na esfera do boro (Q_2) e os pontos indicam a ocupação do orbital localizado na faixa proibida.

Na tabela 4.6 apresentamos as energias orbitais, as distribuições de carga normalizadas a um elétron, nas várias regiões do aglomerado, e a distribuição de carga total para cada esfera atômica e para a região interatômica do aglomerado $26C_{3v}/B_{As}-Si_{Ga}$. Comparando com as densidades de carga do aglomerado $26C_{3v}$:8-4 20% menor (tabela 3.12), observamos que esses aglomerados não diferem significativamente, a não ser pelos estados $10e(3)$ em $E_v+0,10eV$ (com 12% de carga no B) e $5a_1(2)$ em $E_v-5,59eV$ (com 38% de carga no B). Como já tínhamos observado na seção 4.2.1, o defeito B_{As}^0 tem um estado duplo aceitador $t_2(4)$, que em simetria C_{3v} desdobra-se em $a_1(2)+e(2)$. O Si_{Ga} é um doador raso simples com energia da ordem de $E_c-0,02eV$. Assim, podemos entender esse defeito como um B_{As} e um Si_{Ga} que hibridizam sp com a rede, como os As e Ga que substituem. O B_{As} cria um estado duplo aceitador e o Si_{Ga} cria um estado doador simples que fornece um elétron para o orbital $e(2)$ do B_{As} . O efeito final é o estado aceitador simples $10e(3)$ do aglomerado $26C_{3v}/(B_{As}-Si_{Ga})$, que pode ser comparado com o orbital $3t_2(5)$ do aglomerado $17Td/B_{As}^-$. Dessa forma, temos no sítio do B um excesso de carga negativa ($Q2 = 5,7$) e no sítio de Si uma deficiência de carga negativa ($Q3 = 13,6$), resultando em uma força coulombiana atrativa que abaixa a posição do nível de energia $10e(3)$, derivado do $3t_2$, dentro da faixa proibida. Em conjunto com a energia coulombiana atrativa temos a redução da simetria pelo campo cristalino C_{3v} (devido à presença do Si na primeira vizinhança) que desdobra o orbital t_2 (desdobramento do campo cristalino $\Delta_{cc}(\epsilon_{10e} - \epsilon_{5a_1}) = 5,69eV$). Devemos observar ainda que a ligação entre o B_{As} e o Si_{Ga} não é só coulombiana. Os orbitais $3a_1$ e $6a_1$ (no aglomerado perfeito eram $4a_1$ e $6a_1$, tabela 3.12) mostram em suas distribuições de carga que houve um reforço da ligação covalente $B_{As}-Si_{Ga}$, não tão bem definida no aglomerado perfeito (era As tipo 2 - Ga tipo 3).

Tabela 4.6 - Energias orbitais, distribuições de carga normalizadas a um elétron, distribuição de carga total, em elétrons, para o aglomerado $26C_{3v}(B_{As}-Si_{Ga})$.

Sim.(ocup.)	E(eV)	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	Q7	Q8	Q9	QI
1a ₁ (2)	-11,74	0,01	0,21	-	0,59	-	0,01	-	-	0,17
2a ₁ (2)	-10,74	0,06	-	0,43	0,01	0,29	-	0,01	-	0,20
3a ₁ (2)	-8,53	0,20	0,27	0,04	0,14	0,17	0,01	-	-	0,17
4a ₁ (2)	-7,74	0,07	0,24	0,14	0,11	0,26	-	0,01	-	0,17
5a ₁ (2)	-5,59	0,38	0,08	0,22	0,03	0,10	-	0,02	-	0,17
6a ₁ (2)	-2,07	0,27	0,27	0,08	0,11	0,03	0,03	-	-	0,22
7a ₁ (2)	-1,28	-	0,01	0,42	0,01	0,09	-	0,13	-	0,34
8a ₁ (2)	-0,46	0,07	0,02	0,02	0,34	0,02	0,12	-	0,05	0,25
9a ₁ (0)	1,25	-	0,03	-	0,29	0,05	0,32	-	0,05	0,26
1a ₂ (2)	-9,02	-	-	0,08	-	0,77	-	-	-	0,15
2a ₂ (2)	-1,13	-	-	0,01	0,34	0,02	0,40	-	-	0,24
3a ₂ (2)	-0,19	-	-	0,38	0,02	0,34	0,01	-	-	0,26
4a ₂ (0)	2,33	-	-	0,01	0,26	0,19	0,28	-	-	0,26
1e(4)	-11,02	-	0,03	-	0,80	-	0,02	-	0,01	0,15
2e(4)	-10,43	0,01	-	0,40	-	0,38	-	0,01	-	0,20
3e(4)	-9,04	-	-	0,04	-	0,77	-	-	-	0,19
4e(4)	-7,26	0,02	-	0,36	-	0,41	-	0,02	-	0,18
5e(4)	-2,22	0,08	0,22	0,10	0,27	-	0,05	0,02	-	0,25
6e(4)	-1,89	0,15	0,08	0,27	0,13	0,01	0,03	0,07	-	0,27
7e(4)	-1,21	-	0,01	-	0,35	0,01	0,37	-	-	0,25
8e(4)	-0,52	0,01	0,02	0,19	0,20	0,15	0,14	-	0,02	0,26
9e(4)	-0,35	0,03	0,01	0,23	0,20	0,12	0,09	0,03	0,02	0,27
10e(3)	0,10	0,12	-	0,39	0,04	0,16	-	0,03	-	0,25
11e(0)	1,74	-	0,02	0,01	0,23	0,09	0,37	-	0,03	0,25
Carga Total = 742,0		5,7	13,6	31,6	31,7	30,0	28,6	27,7	28,0	13,5

Calculamos a estrutura eletrônica do aglomerado $26C_{3V}/(B_{As}-Si_{Ga})$ em diferentes estados de carga. Nestes cálculos, a neutralidade do aglomerado é sempre mantida. Assim, quando calculamos o aglomerado $26C_{3V}/(B_{As}-Si_{Ga})^+$, um elétron é removido do orbital $10e$ e adicionado à esfera de *Watson*. Quando o aglomerado calculado é $26C_{3V}/(B_{As}-Si_{Ga})^-$, um elétron é removido da esfera de *Watson* e adicionado ao orbital $10e$. As figuras 4.10(a), (b) e (c) apresentam a localização energética, na faixa proibida, do orbital $10e$ do aglomerado $26C_{3V}/(B_{As}-Si_{Ga})$ para os estados de carga positivo, neutro e negativo, respectivamente. Na tabela 4.7 são dadas as energias orbitais e as distribuições de carga normalizadas a um elétron para o orbital $10e$ nos diferentes estados de carga.

Figura 4.10 - Localização na faixa proibida do orbital $10e$ dos aglomerados: (a) $26C_{3V}/(B_{As}-Si_{Ga})^+$, (b) $26C_{3V}/(B_{As}-Si_{Ga})^0$ e (c) $26C_{3V}/(B_{As}-Si_{Ga})^-$. FV significa faixa de valência e FC significa faixa de condução. Os pontos indicam a ocupação do orbital $10e$.

Tabela 4.7 - Energias orbitais e distribuições de carga, normalizadas a um elétron, para o orbital 10e do aglomerado $26C_{3v}/(B_{As}-Si_{Ga})$ em diferentes estados de carga.

Est. carga	ocup	E(eV)	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	Q7	Q8	Q9	QI
$(B_{As}-Si_{Ga})^+$	2	0,08	0,10	-	0,36	0,09	0,15	0,02	0,03	0,01	0,24
$(B_{As}-Si_{Ga})^0$	3	0,10	0,12	-	0,39	0,04	0,16	-	0,03	-	0,25
$(B_{As}-Si_{Ga})^-$	4	0,15	0,14	-	0,39	0,02	0,15	-	0,04	-	0,26

Diferentemente do orbital de impureza t_2 do aglomerado $17Td/B_{As}$, este orbital 10e do aglomerado $26C_{3v}/(B_{As}-Si_{Ga})$ não apresenta uma variação pronunciada de seu caráter eletrônico com a mudança da ocupação. Ele é um orbital mais delocalizado que o orbital t_2 do $17Td/B_{As}$, com caráter p menos pronunciado e claramente tem origem na interação do orbital e do boro com os orbitais e dos Ga tipo 4, primeiros vizinhos do boro. O desdobramento pelo campo cristalino C_{3v} ($\Delta_{cc} = 5,69\text{eV}$) concentra mais carga nos orbitais a_1 (da FV) e deixa os orbitais e mais distribuídos. Nos complexos, quando a ocupação é variada, deve-se considerar que a repulsão coulombiana entre os elétrons do orbital 10e aumenta e que, por outro lado, existe a atração coulombiana, entre o sítio do boro e o sítio do silício, que compensa parcialmente a repulsão.

Calculamos a estrutura eletrônica do aglomerado $26C_{3v}/(B_{As}-Si_{Ga})$, em diferentes estados de carga e considerando a polarização de spin. As figuras 4.11 (a)-(c) apresentam as energias autoconsistentes, considerando-se a polarização de spin, do orbital 10e do aglomerado $26C_{3v}/(B_{As}-Si_{Ga})$ em diferentes estados de carga. A tabela 4.8 apresenta as energias orbitais, as distribuições de carga, normalizadas a um elétron, e os possíveis estados de muitos elétrons do orbital 10e do aglomerado $26C_{3v}/(B_{As}-Si_{Ga})$ em diferentes estados de carga e considerando-se a polarização de spin.

Figura 4.11 - Energias autoconsistentes, considerando-se a polarização de spin, do orbital 10e dos aglomerados: (a) $26C_{3V}/(B_{As}-Si_{Ga})^+$, (b) $26C_{3V}/(B_{As}-Si_{Ga})^0$ e (c) $26C_{3V}/(B_{As}-Si_{Ga})^-$. FV significa faixa de valência e FC significa faixa de condução. Os pontos indicam a ocupação do orbital 10e e as setas indicam a ocupação do orbital e+ (e com spin-up) e e- (e com spin-down).

Tabela 4.8 - Configurações spin polarizadas, spin (S), estado fundamental de muitos elétrons ($2S+1\Gamma_i$), energias orbitais para spin-up e spin-down, e distribuições de carga normalizadas a um elétron para spin-up e spin-down do orbital 10e do aglomerado $26C_{3v}/(B_{As}-Si_{Ga})$ em diferentes estados de carga.

Est. carga	S	$2S+1\Gamma_i$	E(eV)	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	Q7	Q8	Q9	Q1
$(B_{As}-Si_{Ga})^+ e_+^2$	1	3A_2	-0,07	0,06	0,01	0,24	0,22	0,12	0,07	0,01	0,02	0,24
e_-^0			0,19	0,11	-	0,37	0,07	0,14	0,02	0,03	0,01	0,24
$(B_{As}-Si_{Ga})^0 e_+^2$	1/2	2E	0,02	0,11	-	0,39	0,05	0,16	0,01	0,03	0,01	0,25
e_-^1			0,18	0,13	-	0,40	0,03	0,15	-	0,03	0,01	0,25
$(B_{As}-Si_{Ga})^- e^4$	0	1A_1	0,15	0,14	-	0,39	0,02	0,15	-	0,04	-	0,26

OBS: e_+ = spin-up, e_- = spin-down

O desdobramento de "exchange" (ΔE_{Ex}) do complexo $(B_{As}-Si_{Ga})$ é menor que o do centro B_{As} devido a maior delocalização do orbital 10e. A competição entre a repulsão coulombiana entre elétrons, a atração coulombiana entre os sítios do B e do Si e o desdobramento de "exchange" do orbital 10e é ganha pela interação de "exchange", que inverte a posição dos níveis de energia dos estados de carga dentro da faixa proibida.

As figuras 4.12 (a)-(c) demonstram graficamente essas observações. A repulsão coulombiana (figura 4.12 (c)) cresce linearmente com o acréscimo de elétrons no orbital do defeito e o desdobramento de "exchange" diminui linearmente com este acréscimo, em taxas menores que a do centro B_{As} . Como o complexo $(B_{As}-Si_{Ga})$ ainda pode ser considerado um centro localizado (o desdobramento de "exchange" ainda é grande) e como a atração coulombiana entre os sítios de B e Si e o desdobramento pelo campo C_{3v} compensam parcialmente a repulsão entre os elétrons, o desdobramento de "exchange" supera a energia coulombiana e inverte a posição dos níveis de energia

dos estados de carga dentro da faixa proibida (figuras 4.12 (a) e (b)). Como o centro B_{As} , o complexo $(B_{As}-Si_{Ga})$, apresenta um comportamento tipo U-negativo ou zero.

Figura 4.12 - (a) E_c (repulsão coulombiana) vs N (ocupação), (b) E (repulsão coulombiana mais desdobramento de "exchange") vs N (ocupação) e (c) $\Delta E_c(E_c(N)-E_c(2))$ e $\Delta E_{ex}(\epsilon_{e-} - \epsilon_{e+})$ vs N (ocupação).

Do ponto de vista dos estados fundamentais, em alto-spin, observamos que o complexo $(B_{As}-Si_{Ga})^+$ é estável em simetria C_{3v} , com estado fundamental 3A_2 . O complexo $(B_{As}-Si_{Ga})^0$ tem estado fundamental 2E , e como o centro apresenta um nível de defeito delocalizado, deve ser estável em simetria C_{3v} (o momento angular é "quenching"). Finalmente, o complexo $(B_{As}-Si_{Ga})^-$ tem estado fundamental 1A_1 e é estável em simetria C_{3v} . Portanto, para o complexo $(B_{As}-Si_{Ga})$ as distorções JT devem ser ausentes ou pouco importantes, a interação de multipletto só existirá para o $(B_{As}-Si_{Ga})^+$ e $(B_{As}-Si_{Ga})^0$ e deve ter pequena amplitude devido à delocalização da carga do orbital $10e$. Apesar dos nossos cálculos não considerarem tais correções, elas devem ser pouco relevantes para o caso em questão.

A tabela 4.9 apresenta os valores calculados para o campo hiperfino de contato, $A(\text{cm}^{-1})$, no núcleo do B_{As} . Comparando-se com os valores de A encontrados para o centro B_{As} (tabela 4.5), verificamos que os valores para o complexo $(B_{As}-Si_{Ga})$ são menores devido a maior delocalização da carga do orbital $10e$ no complexo, ou seja, a eletronegatividade do B_{As} no complexo é menor. Dessa forma, o complexo $(B_{As}-Si_{Ga})$ deveria apresentar dois sinais EPR relacionados com o B. Um para o estado de carga neutro com estado fundamental 3A_2 , e outro para o estado de carga positivo com estado fundamental 2E , em simetria C_{3v} .

Tabela 4.9 - Campo hiperfino de contato $A(\text{cm}^{-1})$, no núcleo de boro, no aglomerado $26C_{3v}(B_{As}-Si_{Ga})$.

Estado de carga	$(B_{As}-Si_{Ga})^+$ $S = 1$	$(B_{As}-Si_{Ga})^0$ $S = 1/2$
$A(\text{cm}^{-1})$ ^{11}B	$1,14 \cdot 10^{-3}$	$0,74 \cdot 10^{-3}$
^{10}B	$0,38 \cdot 10^{-3}$	$0,25 \cdot 10^{-3}$

Para avaliarmos a estabilidade dos estados de carga e compararmos nossos resultados com as observações experimentais, devemos calcular as energias das transições ionização. Dessa forma, calculamos a primeira transição ionização, que chamaremos de primeiro estado doador, utilizando a expressão:

$$E_i(3/2) = E_i(0/+) = E_T(FV^{-1}, e_+^2 e_-^1) - E_T(FV^0, e_+^2 e_-^0) \quad (4.38)$$

A segunda transição ionização, que é o primeiro estado aceitador, é dada por:

$$E_i(4/3) = E_i(-/0) = E_T(FV^{-1}, e(4)) - E_T(FV^0, e_+^2 e_-^1) \quad (4.39)$$

As energias de ionização, utilizando-se a construção dos estados de transição de Slater⁽³³⁾ e junto com o conceito da meio ocupação, foram obtidas de modo que:

$$E_i(0/+)=\varepsilon_{e-}(FV^{-0,5},e_+^2e_-^{0,5})=0,203\text{eV} \quad (4.40)$$

$$E_i(-/0)=\varepsilon_{e-}(FV^{-0,5},e_+^2e_-^{1,5})=0,197\text{eV} \quad (4.41)$$

A dependência dos estados de carga com a energia do *nível de Fermi* (μ) foram estimadas utilizando-se:

$$\tilde{E}(N,\mu)=E_T(N)-\mu\Delta N \quad (4.42)$$

- onde $\Delta N = N - N_0$, com $N_0 = 3$. Desse modo para o complexo $(B_{As}-Si_{Ga})$, encontramos:

$$\Delta E(N=2,\mu)=E_i(0/+) + \mu = 0,203 + \mu \quad (4.43)$$

$$\Delta E(N=3,\mu)=0 \quad (4.44)$$

$$\Delta E(N=4,\mu)=E_i(-/0) - \mu = 0,197 - \mu \quad (4.45)$$

- onde tomamos $E_T(3)=0$

Para a energia de *Mott-Hubbard* (U^{ee}) obtivemos:

$$U^{e-e} - \left((B_{As} - Si_{Ga})^0 \right) = E_i(-/0) - E_i(0/+) = -0,006\text{eV} \quad (4.46)$$

Na figura 4.13, onde apresentamos as energias das transições ionização do complexo $B_{As}-Si_{Ga}$, observamos que o efeito final da competição entre as várias interações é a redução da energia de *Mott-Hubbard*, que caracterizaria o centro como U-negativo ou zero. A figura 4.14 mostra as energias relativas do defeito como função do potencial químico. Nela observamos que o complexo $B_{As}-Si_{Ga}$ é estável em dois estados de carga, onde um ponto de inversão $E_I = E_i(-/0)$ determina a relação entre as concentrações. Quando $E_I > E_f$, $[(B_{As}-Si_{Ga})^0] > [(B_{As}-Si_{Ga})^-]$, quando $E_I < E_f$, $[(B_{As}-Si_{Ga})^0] < [(B_{As}-Si_{Ga})^-]$. O estado de carga $(B_{As}-Si_{Ga})^+$ deve ser observado em fotoionizações para a faixa de condução e com $E_I > E_f$, quando $(B_{As}-Si_{Ga})^0$ é estável.

Complexos do tipo doador-aceitador são caracterizados por apresentarem energias de ionização inferiores às transições equivalentes do aceitador isolado. Isto é devido ao abaixamento da simetria do campo cristalino pela presença do doador e à transferência de carga entre as impurezas vizinhas. Considerando isso, podemos afirmar que o complexo $B_{As}-Si_{Ga}$ deve apresentar-se preferencialmente no estado de carga simples negativo e deve ter seu nível de energia $E_i(-/0)$ próximo ao fundo da faixa proibida.

Figura 4.13 - Energias das transições ionização do centro $B_{As}-Si_{Ga}$ na configuração ideal (C_{3v}).

Figura 4.14 - ΔE (energia relativa do $(B_{As}-Si_{Ga})$) vs μ (potencial químico).

Sumarizando nossos resultados, podemos dizer que o centro $(B_{As}-Si_{Ga})$ é um defeito do tipo doador-aceitador sp-ligado. Nesse centro, o B substitui um As e o Si substitui um Ga (na primeira vizinhança do B_{As}) na rede cristalina do GaAs; e as ligações químicas, com os 3Ga (primeiros vizinhos do B_{As}), com os 3As (primeiros vizinhos do Si_{Ga}) e entre B_{As} e Si_{Ga} (primeiros vizinhos) são reconstituídas. Na formação do complexo, um elétron do estado doador raso do Si_{Ga} é transferido para o estado duplo aceitador profundo do B_{As} e, dessa forma, o complexo neutro $(B_{As}-Si_{Ga})^0$ comporta-se como o defeito isolado negativo B_{As}^- . A presença do Si_{Ga} na primeira vizinhança do B_{As} abaixa a simetria local de T_d para C_{3v} e desdobra o orbital t_2 (oriundo do B_{As}) em a_1+e . A transferência de carga entre Si_{Ga} e B_{As} dá origem a um campo coulombiano de atração entre os dois sítios, que abaixa a posição energética dos níveis do complexo dentro da faixa proibida, com relação aos níveis de defeitos isolados B_{As} , no estado de carga correspondente. Também observamos que o abaixamento da simetria local e a transferência de carga entre sítios vizinhos reforçou a ligação covalente $B_{As}-Si_{Ga}$ com relação a ligação As-Ga que substituiu.

O centro $B_{As}-Si_{Ga}$ deve ser observado em dois estados de carga $((B_{As}-Si_{Ga})^0$ e $(B_{As}-Si_{Ga})^-)$ que convivem dentro da faixa proibida em concentrações que dependem da energia do *nível de Fermi*. Deve existir um ponto $E_I = E_i(-/0)$ para o qual quando $E_I > E_f$, $[(B_{As}-Si_{Ga})^0] > [(B_{As}-Si_{Ga})^-]$ e quando $E_I < E_f$, $[(B_{As}-Si_{Ga})^0] < [(B_{As}-Si_{Ga})^-]$. Um terceiro estado de carga $(B_{As}-Si_{Ga})^+$ deve ser observado em fotoionizações para a faixa de valência e com $E_I > E_f$, quando $(B_{As}-Si_{Ga})^0$ é estável.

Do ponto de vista da simetria, observamos que todos os estados de carga são estáveis em simetria C_{3v} e, portanto, para esse complexo as distorções JT e simétricas são pouco relevantes. Calculamos as energias das transições ionização ($E_i(0/+)=0,203\text{eV}$ e $E_i(-/0)=0,197\text{eV}$) e com elas a energia de *Mott-Hubbard* ($U^e_{-}((B_{As}-Si_{Ga})^0) = -0,006\text{eV}$). Para esses centros a competição entre as diferentes interações causou a redução do módulo da energia de *Mott-Hubbard*, fazendo com que o centro apresente comportamento U-negativo ou zero, com as energias das transições ionização invertidas ($E_i(0/+) > E_i(-/0)$) e muito próximas na faixa proibida. Devemos ressaltar que tal comportamento foi observado com a inclusão do desdobramento de "exchange", suficientemente grande apesar do orbital característico do complexo ser mais delocalizado que no defeito isolado.

Em complexos do tipo doador-aceitador, a redução da simetria local e a transferência de carga entre sítios vizinhos causam o abaixamento das energias das transições ionização, dentro da faixa proibida, com relação a transição equivalente do defeito isolado. Como o estado de carga $(B_{As}-Si_{Ga})^-$ deve ser estável, como o B_{As}^{--} , para valores relativamente baixos de E_f , a energia da transição $(-/0)$ do complexo deve ser inferior a energia da transição $(--/-)$ do defeito isolado (a qual atribuímos à transição em 78meV) e, portanto, dever próxima ao fundo da faixa proibida.

Dois estados de carga são paramagnéticos e dever ser observados por EPR $(B_{As}-Si_{Ga})^+ (S=1)$ e $(B_{As}-Si_{Ga})^0 (S=1/2)$.

Para compararmos nossos resultados com os resultados experimentais devemos lembrar que o complexo $B_{As}-Si_{Ga}$ foi observado em espectroscopia LVM^(47,66,82), mas seu comportamento eletrônico não é entendido e seu estado aceitador foi atribuído a diferentes

níveis^(51,54,56). Morrison *et al.*⁽⁴⁷⁾ observaram que os complexos $B_{As}-Si_{Ga}$, $B_{As}-Se_{Ga}$ e $B_{As}-Te_{Ga}$ possuem frequências LVM médias próximas à do defeito isolado B_{As}^{--} . Isto implica que o B_{As} do complexo está no mesmo estado de carga do defeito isolado. Newman⁽⁶⁶⁾ irradiou com elétrons amostras de GaAs dopadas com B e Si de forma a destruir os defeitos B_{As} e $B_{As}-Si_{Ga}$. Posteriormente fizeram o recozimento das amostras. Observaram que a regeneração do defeito B_{As} acontecia em temperaturas superiores a 230°C e a regeneração do complexo $B_{As}-Si_{Ga}$ acontecia em temperaturas superiores a 490°C. Como o complexo é estável em temperaturas superiores a 490°C, concluem que a interação entre B_{As} e Si_{Ga} é de natureza covalente.

Nos complexos do tipo doador-aceitador, a pequena transferência de carga entre sítios do complexo e o campo C_{3v} do doador causam o abaixamento, dentro da faixa proibida, das energias das transições ionização com relação às transições equivalentes do defeito isolado. Dessa forma, o complexo deve ser estável no estado de carga $(B_{As}-Si_{Ga})^-$, como o B_{As}^{--} , para valores relativamente baixos da E_f . A energia da transição $(-/0)$ do complexo deve ser inferior a da transição $(--/-)$ do B_{As} (que atribuímos a absorção 78meV) e por isso não foi observada. Entretanto, em nossos cálculos não temos como determinar exatamente a energia da transição $(-/0)$ do $(B_{As}-Si_{Ga})$.

Em experimentos OA-IR e PL^(54,56) em amostras GaAs dopadas com B e Si observou-se a absorção em um nível em 255meV e a emissão para um nível em 236meV. A origem desses níveis é indefinida. Como apresentaram-se junto com a absorção em 203meV são relacionadas ao B e a intensidade das transições é dependente da concentração de Si. Os autores atribuíram essas transições ao complexo $B_{As}-Si_{Ga}$, que segundo o que afirmamos acima, não pode ser o responsável direto. Um modelo possível, que explica a dependência do sinal com a concentração de Si, é este onde o $B_{As}-Si_{Ga}$ compensa o B_{As} e estabiliza os estados de carga B_{As}^+ e B_{As}^0 . Nesse modelo, a emissão para o nível 236meV corresponde à captura pelo B_{As}^+ de um elétron da faixa de condução (e_{FC}):

O estado de carga B_{As}^+ é criado pela excitação ótica e pela compensação do complexo.

A absorção em 255meV corresponde à transição (0/+) do B_{As} :

$$B_{As}^+(^4A_1) + h\nu + e_{FV} \rightarrow B_{As}^0(^3T_1) + FV^{-1}, \text{ com } h\nu = E_i(0/+)$$
 (4.48)

O valor da energia de *Mott-Hubbard* calculado $U(B_{As}^0) = -70\text{meV}$ é da ordem do valor experimental observado $U = 52\text{meV}$ (54,56).

Em amostras dopadas com B e Si *Fischer et al.*(54) mostraram que, com concentrações de Si próximas às de boro, a intensidade das absorções 78/203meV ainda é grande. Nessas amostras são observadas a absorção em 255meV e a emissão para 236meV. Em experimentos LVM(47,66,82) observou-se que a concentração do complexo $(B_{As}-Si_{Ga})^-$ é da ordem da do defeito B_{As}^{--} isolado. *Brierley et al.*(51) incorporaram B e Si em crescimento epitaxial de GaAs tipo-n. Uma emissão em 188meV é fortemente relacionada a concentração de Si e foi atribuída pelo autor ao complexo $(B_{As}-Si_{Ga})$. No entanto, o nível 188meV é sabidamente(78,87) a transição (-/0) do B_{As} . Em amostras tipo-n, o defeito B_{As}^{--} é predominante. A fotoexcitação cria estados de carga B_{As}^- e a emissão para 78meV é a transição (--/-). A presença do complexo $B_{As}-Si_{Ga}$ reduz a emissão (--/-) e aumenta a emissão (-/0). O complexo pode estar compensando o B_{As} isolado e estabilizando estados de carga menos carregados como B_{As}^0 e B_{As}^- .

É importante observar que os autores chegaram a conclusões diferentes das nossas e que nosso modelo é meramente especulativo. Segundo nosso modelo, a presença do complexo $B_{As}-Si_{Ga}$ pode ser observada pela sua ação compensadora sobre os estados de carga do B_{As} .

Complexos semelhantes ao $(B_{As}-Si_{Ga})$, como $(B_{As}-S_{Ga})$, $(B_{As}-Se_{Ga})$ e $(B_{As}-Te_{Ga})$ devem apresentar comportamento eletrônico semelhante.

Finalmente, podemos dizer que nossos resultados, inéditos e pioneiros, apresentam dados importantes para a modelagem e caracterização do complexo $(B_{As}-Si_{Ga})$, que ainda é pouco compreendido mesmo sob o aspecto da caracterização experimental.

4.3. Estrutura Eletrônica dos Sistemas GaAs: $B_{I_{Ga}}$ e GaAs: $B_{I_{Ga}}-Si_{Ga}$

4.3.1. Sistema GaAs: $B_{I_{Ga}}$

No cálculo da estrutura eletrônica do centro $B_{I_{Ga}}$ utilizamos o aglomerado $27Td/B_{I_{Ga}}$ ($1B4Ga6As4As12Ga$), mostrado na figura 4.15, que tem como referência o aglomerado perfeito $26Td/I_{Ga}$: 2-4 15,5% menor, descrito na seção 3.3, com um boro adicional no sítio intersticial tetraédrico, posição (0,0; 0,0; 0,0).

Figura 4.15 - Representação esquemática do aglomerado $27Td/B_{I_{Ga}}$.

O raio do boro central foi feito tangente as esferas dos primeiros vizinhos e igual a $r_B=2,2558a_u$. O parâmetro de troca do boro utilizado foi $\alpha_B=0,7653^{(25)}$ e o da região interatômica foi $\alpha_W=0,7068$. O estado $1s^2$ do boro foi tratado como de caroço e os estados $2s^2 2p^1$ foram tratados como de valência. Na expansão em ondas esféricas utilizamos $\ell = 0,1,2$ para a esfera externa e para o boro central e $\ell = 0,1$ para os demais átomos. No aglomerado $27Td/B_{I_{Ga}}$, 42 elétrons devem ser transferidos para a esfera de *Watson*. O estado utilizado como referência foi o $2t_1$ do cristal perfeito.

A figura 4.16 apresenta o espectro de energias autoconsistentes do aglomerado $27Td/B_{I_{Ga}}$. Como é possível observar, ele é constituído de 4 estados a_1 , 2 estados e , 2 estados t_1 e 6 estados t_2 ($4a_1+2e+2t_1+6t_2$), sendo que o último estado t_2 tem ocupação igual a 1. Este espectro diferi do espectro do $26Td/I_{Ga}$: 2-4 15,5% menor por apresentar o estado $2a_1$ (com 38% de sua carga no boro) em $E_v-7,6eV$ e o estado $6t_2$ (com ocupação igual a 1 e com 40% de sua carga no boro) em $E_v+1,32eV$.

Figura 4.16 - Espectro de energia autoconsistente do aglomerado 27Td / B_IGa. FV significa faixa de valência e FC significa faixa de condução. Os números entre parênteses são as distribuições de carga na esfera do B e os pontos indicam a ocupação do orbital localizado na faixa proibida.

A tabela 4.10 apresenta as energias orbitais, as distribuições de carga, normalizadas a um elétron, nas várias regiões do aglomerado e a distribuição de carga total para cada esfera atômica e para a região interatômica do aglomerado $26T_d / B_{I_{Ga}}$.

Tabela 4.10 - Energias orbitais, distribuições de carga normalizadas a um elétron e distribuição de carga total, em elétrons, para o aglomerado $27T_d / B_{I_{Ga}}$.

Sim.(ocup.)	E(eV)	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	QI
$1a_1(2)$	-12,43	0,09	0,25	0,46	-	-	0,20
$2a_1(2)$	-7,60	0,38	0,10	0,35	-	0,02	0,15
$3a_1(2)$	-6,12	0,17	0,43	0,05	0,11	-	0,23
$4a_1(2)$	-1,22	0,18	0,14	0,16	0,22	0,02	0,29
$5a_1(0)$	1,65	-	0,10	0,29	0,14	0,17	0,31
$1e(4)$	-10,65	-	0,03	0,79	-	0,02	0,17
$2e(4)$	-0,69	0,01	0,25	0,49	-	-	0,25
$1t_1(6)$	-1,81	-	0,30	0,42	-	-	0,27
$2t_1(6)$	0,00	-	0,01	0,52	-	0,22	0,26
$1t_2(6)$	-11,34	0,02	0,19	0,61	-	-	0,18
$2t_2(6)$	-8,04	0,01	0,51	0,24	0,04	-	0,19
$3t_2(6)$	-3,48	0,17	0,24	0,09	0,19	-	0,31
$4t_2(6)$	-1,48	0,04	0,18	0,37	0,06	0,05	0,30
$5t_2(6)$	-0,12	0,01	0,01	0,49	0,02	0,19	0,28
$6t_2(1)$	1,32	0,40	0,10	0,09	0,12	0,05	0,24
Carga Total = 786,0		5,6	30,8	31,9	28,4	28,2	14,4

Comparando-se estes valores com os obtidos para o aglomerado $26T_d / I_{Ga}$: 2-4 15,5% menor (tabela 3.10), observamos que a impureza introduz 2 níveis, rotulados $2a_1$ e $6t_2$, derivados dos orbitais atômicos $2s^2 2p^1$ de valência do boro ($a_1 + t_2$ em simetria T_d) e que interagem covalentemente com o hospedeiro. Essa interação é evidenciada pelos orbitais $2a_1$, $3a_1$, $4a_1$, $3t_2$ e $6t_2$. Como

podemos observar, a carga da esfera do boro aumenta (agora é de 5,6 elétrons) devido à transferência de carga da região interatômica, ou seja, das ligações químicas entre os átomos do aglomerado. A interação covalente alcança até a 3ª vizinhança (As do tipo 5) do $B_{I_{Ga}}$ demonstrando, portanto, a força dessa interação. Assim, o centro $B_{I_{Ga}}$ apresenta um nível profundo de defeito dentro da faixa proibida caracterizado pelo estado $6t_2(1)$ em $E_v+1,32\text{eV}$.

Calculamos autoconsistentemente a estrutura eletrônica do aglomerado $27Td / B_{I_{Ga}}^-$. Como a neutralidade do aglomerado dever ser mantida, no cálculo da estrutura eletrônica do aglomerado $27Td / B_{I_{Ga}}^-$, um elétron é removido da esfera de *Watson* e adicionado ao orbital $6t_2$. As figuras 4.17 (a) e (b) mostram a energia do orbital $6t_2$ para os estados de carga neutro e negativo, respectivamente. Podemos observar que a energia de repulsão coulombiana ($\sim 0,41\text{eV}$) é tal que desloca o nível do defeito para a FC. A tabela 4.11 apresenta as energias orbitais e as distribuições de carga, normalizadas a um elétron, para o orbital $6t_2$ do centro $B_{I_{Ga}}$ para os estados de carga neutro e negativo. Podemos observar na tabela que a carga do $B_{I_{Ga}}^-$ é ligeiramente mais distribuída e que o orbital $6t_2$ desloca-se para dentro da FC ($E_v+1,73\text{eV}$).

Figura 4.17 - Localização nas faixas proibida e de condução do orbital $6t_2$ dos aglomerados:

(a) $27Td / B_{I_{Ga}}^0$ e (b) $27Td / B_{I_{Ga}}^-$. FV significa faixa de valência e FC significa faixa de condução. Os pontos indicam a ocupação do orbital $6t_2$.

Tabela 4.11 - Energias orbitais, distribuições de carga, normalizadas a um elétron, para o orbital $6t_2$ do aglomerado $27Td / B_{I_{Ga}}$ nos estados de carga neutro e negativo.

Estado de carga	ocupação	E(ev)	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	QI
$B_{I_{Ga}}^0$	1	1,32	0,40	0,10	0,09	0,12	0,05	0,24
$B_{I_{Ga}}^-$	2	1,73	0,38	0,12	0,06	0,14	0,05	0,25

As figuras 4.18 (a)-(b) apresentam as energias autoconsistentes, considerando-se a polarização de spin, do orbital $6t_2$ do aglomerado $27\text{Td}/\text{B}_{\text{I Ga}}$, para os dois estados de carga. Como podemos observar, o desdobramento de "exchange" é grande o suficiente para deslocar para dentro da faixa proibida o orbital de defeito associado ao estado de carga negativo.

Figura 4.18 - Energias autoconsistentes, considerando-se a polarização de spin, do orbital $6t_2$ dos aglomerados: (a) $27\text{Td}/\text{B}_{\text{I Ga}}^0$ e (b) $27\text{Td}/\text{B}_{\text{I Ga}}^-$. FV significa faixa de valência e FC significa faixa de condução. Os pontos indicam a ocupação do orbital $6t_2$ e as setas indicam a ocupação dos orbitais t_+ (t_2 com spin-up) e t_- (t_2 com spin-down).

A tabela 4.12 apresenta as energias orbitais, as distribuições de carga, normalizadas a um elétron, e os possíveis estados de muitos elétrons do orbital $6t_2$ do aglomerado $27Td / B_{IGa}$ nos estados de carga neutro e negativo, considerando-se efeitos de polarização de spin.

Tabela 4.12 - Configurações spin polarizadas, spin (S), estados fundamentais de muitos elétrons ($2S+1\Gamma_i$), energias orbitais para spin-up e spin-down, e distribuições de carga normalizadas a um elétron para spin-up e spin-down do orbital $6t_2$ do aglomerado $27Td / B_{IGa}$, nos estados de carga neutro e negativo.

Estado de carga	S	$2S+1\Gamma_i$	E(ev)	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	QI
B_{IGa}^0	t_+^1	$2T_2$	0,95	0,41	0,10	0,14	0,10	0,03	0,22
			1,78	0,35	0,14	0,05	0,16	0,03	0,27
B_{IGa}^-	t_+^2	$3T_1$	1,22	0,40	0,10	0,11	0,11	0,05	0,23
			2,32	0,13	0,23	0,10	0,20	0,01	0,33

OBS: t_+ = spin-up, t_- = spin-down.

O estado de carga B_{IGa}^0 tem estado fundamental $2T_2$ em simetria Td e deve sofrer distorções JT. Em simetria C_{2v} ou menor desdobra-se em $2A_1$, $2B_1$ e $2B_2$.

O estado de carga B_{IGa}^- tem estado fundamental $3T_1$ e também deve sofrer distorção JT. Em simetria C_{2v} ou menor desdobra-se em $3A_2$, $3B_1$ e $3B_2$.

O estado de carga B_{IGa}^+ (não calculado) tem estado fundamental $1A_1$ e é estável em simetria Td.

Calculamos o primeiro estado doador, onde um elétron é removido da faixa de valência e adicionado ao orbital t_2 do estado de carga B_{IGa}^+ , criando o estado de carga B_{IGa}^0 . A energia de ionização é:

$$E_i(1/0) = E_i(0/+) = E_T(FV^{-1}, t_+^1 t_-^0) - E_T(FV^0, t_2(0)) \quad (4.49)$$

O primeiro estado aceitador é este onde um elétron é removido da faixa de valência e adicionado ao orbital t_+ do estado de carga B_{IGa}^0 , criando o estado de carga B_{IGa}^- e com energia de ionização:

$$E_i(2/1) = E_i(-/0) = E_T(FV^{-1}, t_+^2 t_-^0) - E_T(FV^0, t_+^1 t_-^0) \quad (4.50)$$

Utilizando-se a construção dos estados de transição de Slater⁽³³⁾ com o conceito da meia ocupação, obtivemos:

$$E_i(0/+) = \varepsilon_{t_+}(FV^{-0,5}, t_+^{0,5} t_-^0) = 0,93\text{eV} \quad (4.51)$$

$$E_i(-/0) = \varepsilon_{t_+}(FV^{-0,5}, t_+^{1,5} t_-^0) = 1,05\text{eV} \quad (4.52)$$

A dependência da concentração dos estados de carga com a energia do *nível de Fermi* é estimada considerando-se um sistema de N elétrons em equilíbrio com um reservatório a um potencial químico μ (energia de *Fermi*). A energia total será:

$$\tilde{E}(N, \mu) = E_T(N) - \mu \Delta N \quad (4.53)$$

- onde ΔN é a diferença entre o número de elétrons N do estado de carga e o número de elétrons N_0 do estado de carga neutro, $\Delta N = N - N_0$. Para o centro B_{IGa} , $N_0 = 1$.

As energias relativas ao topo da faixa de valência, com $E_T(N=0) = 0$, serão:

$$\Delta E(N=0, \mu) = \mu \quad (4.54)$$

$$\Delta E(N=1, \mu) = E_i(0/+) = 0,93 \quad (4.55)$$

$$\Delta E(N=2, \mu) = E_i(0/+) + E_i(-/0) - \mu = 1,98 - \mu \quad (4.56)$$

A energia de *Mott-Hubbard* ($U^{t+ \ t+}$) é a diferença entre a energia necessária para remover um elétron do orbital t_+ do B_{IGa}^0 , transformando-o em B_{IGa}^+ ($E_i(0/+)$) e a energia necessária para adicionar esse elétron a um centro B_{IGa}^0 em um sítio distante, transformando-o em B_{IGa}^- ($E_i(-/0)$).

$$U^{t+ \ t+}(B_{IGa}^0) = E_i(-/0) - E_i(0/+) = 0,12\text{eV} \quad (4.57)$$

A figura 4.18 mostra as energias das transições ionização do centro B_{IGa} , em simetria Td. Diferente do centro B_{As} , o B_{IGa} é U-positivo e os estados de transição tem energias maiores conforme aumenta o número de elétrons do sistema. O módulo da energia de *Mott-Hubbard* ($U^{t+ \ t+}(B_{IGa}^0) = 0,12\text{eV}$) é maior do que o obtido para os centros B_{As} e $B_{As-SiGa}$. A figura 4.19 mostra as energias relativas referentes aos estados de carga do centro B_{IGa} como função do

potencial químico. Como podemos observar existe um ponto de inversão $E_I = E_i(0/+)$ com relação ao qual, quando:

$$E_f < E_I, \quad [B_{I\text{Ga}}^+] > [B_{I\text{Ga}}^0], [B_{I\text{Ga}}^-] \quad (4.58)$$

$$E_f > E_I, \quad [B_{I\text{Ga}}^-] > [B_{I\text{Ga}}^0], [B_{I\text{Ga}}^+] \quad (4.59)$$

Em uma região próxima a E_I os três estados de carga devem coexistir com concentrações dependentes da energia do nível de Fermi.

Como o EM-X α dá apenas valores relativos das energias de ionização, só podemos concluir que as energias das transições ionização do centro $B_{I\text{Ga}}$ estão na metade superior da faixa proibida. Devemos observar que nossos cálculos não levaram em conta as distorções JT, as relaxações simétricas e as interações de multipletto.

Figura 4.18 - Energias das transições ionização do centro $B_{I\text{Ga}}$ na configuração ideal (Td).

Figura 4.19 - ΔE (energia relativa do $B_{I_{Ga}}$) vs μ (potencial químico).

Podemos sumarizar nossos resultados dizendo que o centro $B_{I_{Ga}}$ é um doador profundo e introduz um orbital de simetria t_2 (ocupado com 1 elétron) na metade superior da faixa proibida. O orbital $t_2(1)$ tem origem nos orbitais $2s^2 2p^1$ do boro atômico, desdobrados (pelo abaixamento da simetria local para T_d) em $a_1(2) + t_2(1)$, com o orbital a_1 localizado na faixa de valência. A interação do $B_{I_{Ga}}$ com a vizinhança do cristal hospedeiro tem pequeno caráter covalente, transfere carga das ligações entre átomos do cristal para a esfera do $B_{I_{Ga}}$, e alcança até a 3ª vizinhança.

O centro $B_{I_{Ga}}$ deve ser observado em três estados de carga ($B_{I_{Ga}}^+$, $B_{I_{Ga}}^0$ e $B_{I_{Ga}}^-$) que convivem dentro da banda proibida em concentrações que dependem da energia do nível de Fermi. Deve existir um ponto de inversão, $E_I = E_i(0/+)$, com relação ao qual quando $E_I > E_f$, $[B_{I_{Ga}}^+] > [B_{I_{Ga}}^0]$, $[B_{I_{Ga}}^-]$, e quando $E_I < E_f$, $[B_{I_{Ga}}^-] > [B_{I_{Ga}}^0]$, $[B_{I_{Ga}}^+]$.

Do ponto de vista da simetria do centro, podemos dizer que somente o estado de carga $B_{I_{Ga}}^+$ é estável em simetria Td com estado fundamental 1A_1 . Os estados de carga $B_{I_{Ga}}^0$ e $B_{I_{Ga}}^-$ devem distorcer para uma simetria menor que Td.

As energias das transições ionização que calculamos ($E_i(0/+) = 0,93\text{eV}$ e $E_i(-/0) = 1,05\text{eV}$) nos permitem estimar que o centro é U-positivo ($U^{1+ \rightarrow 0+}(B_{I_{Ga}}^0) = 0,12\text{eV}$), com as energias corretamente ordenadas dentro da faixa proibida e mais espaçadas que as dos centros B_{As} e $B_{As-Si_{Ga}}$ (que são U-negativo ou zero).

Não comparamos nossos resultados com observações experimentais ou outros cálculos teóricos, pois estes não existem na literatura.

Finalmente podemos dizer que nossos resultados são o único cálculo da estrutura eletrônica do centro $B_{I_{Ga}}$, que deve ser um dos vários centros relacionados a boro, em GaAs, ainda não foram identificados.

4.3.2. Sistema GaAs:BI_{Ga}-Si_{Ga}

No cálculo da estrutura eletrônica do centro (BI_{Ga}-Si_{Ga}) utilizamos como referência o aglomerado perfeito 26Td/I_{Ga}:2-4 15,5% menor (4Ga6As4As12Ga), descrito na seção 3.3, com um boro no interstício tetraédrico (posição (0,0; 0,0; 0,0)) e um silício substituindo um átomo de gálio (2,6711; 2,6711; 2,6711) primeiro vizinho do interstício. A introdução do silício primeiro vizinho altera a composição das camadas de equivalência (1B1Si3Ga3As3As1As3As6Ga3Ga3Ga) e diminui a simetria do aglomerado para C_{3v}. O aglomerado é chamado 27C_{3v}/(BI_{Ga}-Si_{Ga}) e é mostrado na figura 4.20.

Figura 4.20 - Representação esquemática do aglomerado 27C_{3v}/(BI_{Ga}-Si_{Ga}).

As posições atômicas são as mesmas do aglomerado perfeito $26\text{Td}/\text{I}_{\text{Ga}}$: 2-4 15,5% menor. O raio do boro foi feito tangente ao raio dos primeiros vizinhos e portanto $r_{\text{B}} = 2,2568\text{ua}$. O raio do silício foi feito igual ao raio do gálio que substitui e $r_{\text{Si}} = 2,3696\text{ua}$. O parâmetro de troca do boro utilizado foi $\alpha_{\text{B}} = 0,7653$, o do silício é $\alpha_{\text{Si}} = 0,7275^{(25)}$ e o da região interatômica é $\alpha_{\text{W}} = 0,7088$. O estado $1s^2$ do boro foi tratado como de caroço e os estados $2s^2 2p^1$ como de valência. Para o silício, os estados $1s^2 2s^2 2p^6$ foram tratados como de caroço e os estados $3s^2 3p^2$ como de valência. Na expansão em ondas esféricas, utilizamos $\ell = 0, 1, 2$ para o boro central, silício substitucional e esfera externa e $\ell = 0, 1$ para os demais átomos. Antes de iniciar a autoconsistência, 42 foram transferidos para a esfera de *Watson*. O estado de referência utilizado foi o estado $2t_1$ do aglomerado $26\text{Td}/\text{I}_{\text{Ga}}$: 2-4 15,5% menor, equivalente ao estado $9e$ do aglomerado $27\text{C}_{3\text{v}}/(\text{B}_{\text{I}_{\text{Ga}}} - \text{Si}_{\text{Ga}})$.

As figuras 4.21 (a) e (b) mostram os espectros de energia autoconsistentes dos aglomerados $27\text{C}_{3\text{v}}/\text{B}_{\text{I}_{\text{Ga}}}$ e $27\text{C}_{3\text{v}}/(\text{B}_{\text{I}_{\text{Ga}}} - \text{Si}_{\text{Ga}})$, respectivamente.

Como podemos observar, o espectro do aglomerado $27\text{C}_{3\text{v}}/(\text{B}_{\text{I}_{\text{Ga}}} - \text{Si}_{\text{Ga}})$ é constituído de 10 estados a_1 , 2 estados a_2 e 9 estados e totalmente ocupados e um estado $10e$ vazio ($10a_1 + 2a_2 + 10e$). Comparando-se com o espectro do aglomerado $27\text{C}_{3\text{v}}/\text{B}_{\text{I}_{\text{Ga}}}$ (figura 4.21 (a)) observamos que a presença do Si_{Ga} na primeira vizinhança do $\text{B}_{\text{I}_{\text{Ga}}}$ reduziu a simetria local de Td para $\text{C}_{3\text{v}}$ e causou o desdobramento do orbital $t_2(1)$ do $\text{B}_{\text{I}_{\text{Ga}}}$ em orbitais $10a_1(2) + 10e(0)$. Esse desdobramento pelo campo cristalino é da ordem de 0,22eV. O Si_{Ga} hibridiza $s^2 p^2$ com a rede e introduz um orbital doador raso que fornece o elétron adicional para o orbital $10a_1$ do $\text{B}_{\text{I}_{\text{Ga}}}$. O aglomerado $27\text{C}_{3\text{v}}/(\text{B}_{\text{I}_{\text{Ga}}} - \text{Si}_{\text{Ga}})$ tem estrutura eletrônica semelhante à do aglomerado $27\text{Td}/\text{B}_{\text{I}_{\text{Ga}}}^-$ e dessa forma, a transferência de carga entre o $\text{B}_{\text{I}_{\text{Ga}}}$ e o Si_{Ga} causou uma pequena atração coulombiana que abaixa as energias dos orbitais $10a_1$ e $10e$, com relação a energia do orbital $6t_2$ do aglomerado $27\text{Td}/\text{B}_{\text{I}_{\text{Ga}}}^-$, para dentro da faixa proibida. Observamos também que, identicamente ao aglomerado $27\text{Td}/\text{B}_{\text{I}_{\text{Ga}}}$, no aglomerado $27\text{C}_{3\text{v}}/(\text{B}_{\text{I}_{\text{Ga}}} - \text{Si}_{\text{Ga}})$ o $\text{B}_{\text{I}_{\text{Ga}}}$ apresenta uma interação covalente com a vizinhança, como evidenciam os orbitais $4a_1$, $5a_1$, $6a_1$, $8a_1$,

$10a_1$, $4e$ e $10e$. O orbital $10a_1(2)$ em $E_v+1,08\text{eV}$ permite afirmar que esse centro é um doador profundo.

Figura 4.21 - Espectros de energia autoconsistente dos aglomerados (a) $27\text{Td}/\text{B}_{\text{I Ga}}$ e (b) $27\text{C}_{3\text{v}}/(\text{B}_{\text{I Ga}} - \text{Si}_{\text{Ga}})$. FV significa faixa de valência e FC significa faixa de condução. Os números entre parênteses são a distribuição de carga na esfera do B e os pontos indicam a ocupação do orbital localizado na faixa proibida.

A tabela 4.14 apresenta as energias orbitais, as distribuições de carga normalizadas a um elétron, nas várias regiões do aglomerado, e a distribuição de carga total para cada esfera atômica e para a região interatômica do aglomerado $27C_{3v} / (B_{IGa} - Si_{Ga})$. Comparando-se as distribuições de carga do aglomerado $27C_{3v} / (B_{IGa} - Si_{Ga})$ com as distribuições de carga do aglomerado $27Td / B_{IGa}^-$ podemos perceber que são bastante semelhantes. Apesar da transferência de carga entre B_{IGa} e Si_{Ga} , as cargas totais nas esferas destes átomos não se alteram significativamente e a interação coulombiana entre os centros B_{IGa} e Si_{Ga} deve ser mais fraca, com relação ao centro $B_{As} - Si_{Ga}$. As interações covalentes, observadas nos orbitais $4a_1$, $5a_1$, $6a_1$, $8a_1$, $10a_1$, $4e$ e $10e$, são mais fortes entre o B_{IGa} e os 3Ga tipo 4 do que com o Si_{Ga} , todos na primeira vizinhança. O efeito final de tudo isso é a introdução de um estado totalmente ocupado, com caráter de doador profundo e localizado na metade superior da faixa proibida. Esse estado será semelhante ao introduzido por um centro B_{IGa}^- em simetria C_{3v} , mas com energia menor na faixa proibida.

Tabela 4.14 - Energias orbitais, distribuições de carga normalizadas a um elétron, e distribuição de carga total, em elétrons, para o aglomerado $27C_{3v}/(B_{I_{Ga}} - Si_{Ga})$.

Sim. (ocup.)	E(ev)	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	Q7	Q8	Q9	Q10	Q11	QI
1a ₁ (2)	-12,47	0,07	0,15	0,13	0,32	0,13	-	-	-	-	-	0,20
2a ₁ (2)	-11,47	0,02	0,13	0,11	0,15	0,40	-	-	-	-	-	0,18
3a ₁ (2)	-8,71	0,01	0,41	0,06	0,27	0,05	0,02	-	0,01	-	-	0,17
4a ₁ (2)	-7,54	0,33	0,01	0,15	0,12	0,22	-	0,01	-	0,01	-	0,16
5a ₁ (2)	-6,04	0,21	0,09	0,32	0,01	0,02	0,02	0,09	-	-	-	0,23
6a ₁ (2)	-3,81	0,13	0,27	0,06	0,05	0,03	0,12	0,05	-	-	-	0,29
7a ₁ (2)	-1,68	0,09	0,04	0,14	0,19	0,17	0,06	-	0,01	0,03	-	0,28
8a ₁ (2)	-1,43	0,16	0,03	0,15	0,11	0,04	0,02	0,19	0,02	-	0,01	0,28
9a ₁ (2)	-0,21	0,02	0,01	0,01	0,04	0,44	0,01	-	-	0,07	0,12	0,28
10a ₁ (2)	1,08	0,32	0,09	0,07	0,05	0,08	0,09	0,02	0,02	0,01	0,03	0,23
11a ₁ (0)	1,63	0,02	0,03	0,06	0,20	0,10	0,05	0,08	0,11	0,03	0,03	0,30
1a ₂ (2)	-1,77	-	-	0,30	0,02	0,41	-	-	-	-	-	0,27
2a ₂ (2)	-0,10	-	-	0,01	0,50	0,02	-	-	0,22	-	-	0,26
1e(4)	-11,34	0,01	0,01	0,15	0,44	0,19	-	-	0,01	-	-	0,18
2e(4)	-10,69	-	0,01	0,05	0,27	0,50	-	-	-	0,01	-	0,16
3e(4)	-7,91	0,01	0,01	0,51	0,09	0,13	-	0,04	-	-	-	0,20
4e(4)	-3,35	0,14	0,16	0,24	0,05	0,05	-	0,02	0,01	-	-	0,32
5e(4)	-2,48	-	0,30	0,07	0,34	0,01	-	0,02	0,01	-	-	0,25
6e(4)	-1,64	0,04	0,01	0,20	0,12	0,26	-	0,05	0,02	-	0,01	0,29
7e(4)	-0,83	0,01	0,02	0,15	0,22	0,26	-	-	0,04	0,02	0,02	0,25
8e(4)	-0,32	0,01	0,01	0,01	0,42	0,08	-	0,01	0,17	0,02	-	0,28
9e(4)	0,00	-	-	-	0,05	0,46	-	-	0,02	0,11	0,09	0,26
10e(0)	1,30	0,40	0,03	0,13	0,03	0,06	-	0,11	0,02	0,01	0,01	0,22
Carga Total = 769,0		5,6	13,9	30,8	31,9	31,9	28,4	28,2	28,2	28,2	28,2	14,4

Calculamos autoconsistentemente a estrutura eletrônica do aglomerado $27C_{3v}/(B_{I_{Ga}} - Si_{Ga})$ em diferentes estados de carga. Assim, quando calculamos a estrutura eletrônica do aglomerado $27C_{3v}/(B_{I_{Ga}} - Si_{Ga})^+$, um elétron é retirado do último orbital a₁

ocupado e adicionado a esfera de *Watson*, de forma a manter a neutralidade do aglomerado. As figuras 4.22 (a) e (b) apresentam as energias autoconsistentes dos orbitais $10a_1$ e $10e$ do aglomerado $27C_{3v}/(B_{I_{Ga}} - Si_{Ga})$ nos estados de carga positivo e neutro, respectivamente. A tabela 4.15 apresenta as energias orbitais e as distribuições de carga normalizadas a um elétron para os orbitais $10a_1$ e $10e$ do aglomerado $27C_{3v}/(B_{I_{Ga}} - Si_{Ga})$, nos estados de carga positivo e neutro.

Figura 4.22 - Localização na faixa proibida dos orbitais $10a_1$ e $10e$ dos aglomerados: (a) $27C_{3v}/(B_{I_{Ga}} - Si_{Ga})^+$ e (b) $27C_{3v}/(B_{I_{Ga}} - Si_{Ga})^0$. FV significa faixa de valência e FC significa faixa de condução. Os pontos indicam a ocupação dos orbitais $10a_1$ e $10e$.

Tabela 4.15 - Energias orbitais e densidades de cargas normalizadas a um elétron para os orbitais $10a_1$ e $10e$ do aglomerado $27C_{3v}/B_{IGa} - Si_{Ga}$ nos estados de carga positivo e neutro.

Estado de Carga	E(ev)	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	Q7	Q8	Q9	Q10	Q11	QI
$(B_{IGa} - Si_{Ga})^+ a_1(1)$	0,75	0,30	0,07	0,08	0,07	0,11	0,08	0,02	0,01	0,01	0,03	0,22
	e(0)	1,00	0,40	0,03	0,11	0,04	0,08	-	0,09	0,02	0,02	0,21
$(B_{IGa} - Si_{Ga})^0 a_1(2)$	1,08	0,32	0,09	0,07	0,05	0,08	0,09	0,02	0,02	0,01	0,03	0,23
	e(0)	1,30	0,40	0,03	0,13	0,03	0,06	-	0,11	0,02	0,01	0,22

Observamos nas figuras 4.22 (a) e (b) que a repulsão coulombiana é de 0,33eV para o orbital de simetria $10a_1$ e de 0,30eV para o de simetria $10e$, enquanto no aglomerado $27T_d/B_{IGa}$ a repulsão coulombiana do orbital de simetria t_2 era de 0,41eV. Isso é devido à maior distribuição da carga no aglomerado $27C_{3v}/(B_{IGa} - Si_{Ga})$.

As figuras 4.23 (a)-(b) apresentam as energias autoconsistentes, considerando-se a polarização de spin, dos orbitais $10a_1$ e $10e$ do aglomerado $27C_{3v}/(B_{IGa} - Si_{Ga})$ nos estados de carga positivo e neutro, respectivamente. A tabela 4.16 apresenta as distribuições de carga, normalizadas a um elétron, e os possíveis estados de muitos elétrons ($2S+1\Gamma_i$) dos orbitais $10a_1$ e $10e$ do aglomerado $27C_{3v}/(B_{IGa} - Si_{Ga})$ nos estados de carga positivo e neutro, considerando-se a polarização de spin.

Figura 4.23 - Energias autoconsistentes, considerando-se a polarização de spin, dos orbitais $10a_1$ e $10e$ dos aglomerados: (a) $27C_{3v} / (B_{I_{Ga}} - Si_{Ga})^+$ e (b) $27C_{3v} / (B_{I_{Ga}} - Si_{Ga})^0$. FV significa faixa de valência e FC significa faixa de condução. Os pontos indicam a ocupação dos orbitais $10a_1$ e $10e$ e as setas indicam a ocupação dos orbitais: a_+ e e_+ (a_1 e e com spin-up); a_- e e_- (a_1 e e com spin-down).

Tabela 4.16 - Configurações spin polarizadas, $spin(S)$, estados fundamentais de muitos elétrons ($2S+1\Gamma_j$), energias orbitais para spin-up e spin-down, densidades de carga normalizadas a um elétron para spin-up e spin-down dos orbitais $10a_1$ e $10e$ do aglomerado $27C_{3v}(B_{IGa} - Si_{Ga})$ em diferentes estados de carga.

Estado de carga	S	$2S+1\Gamma_j$	E(ev)	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	Q7	Q8	Q9	Q10	Q11	QI
$(B_{IGa} - Si_{Ga})^+$	$1/2$	$2A_1$	0,51	0,27	0,05	0,09	0,09	0,14	0,06	0,02	0,02	-	0,04	0,22
			1,04	0,29	0,10	0,07	0,04	0,08	0,11	0,02	0,01	0,01	0,03	0,24
			0,69	0,38	0,02	0,11	0,05	0,11	-	0,08	0,02	0,02	0,01	0,20
			1,37	0,39	0,03	0,13	0,02	0,05	-	0,11	0,01	0,01	0,02	0,23
$(B_{IGa} - Si_{Ga})^0$	1	$3E$	0,65	0,27	0,07	0,08	0,08	0,12	0,07	0,02	0,02	-	0,05	0,22
			1,46	0,15	0,15	0,05	0,05	0,09	0,18	-	-	0,01	0,03	0,29
			0,88	0,39	0,02	0,11	0,05	0,08	-	0,08	0,02	0,02	0,01	0,21
			2,05	0,27	0,05	0,19	-	0,04	-	0,16	-	0,01	-	0,28

OBS: a_+ , e_+ - spin-up; a_- , e_- - spin-down.

Observamos nas figuras 4.23 (a) e (b) e tabela 4.16 que a introdução do desdobramento de "exchange" abaixa ainda mais a posição do orbital $10a_1$ dentro da faixa proibida ($E_v + 0,69\text{eV}$). Comparando com o desdobramento de "exchange" do B_{IGa}^0 , observamos uma redução da ordem de $0,30\text{eV}$, quando tratamos do $(B_{\text{IGa}} - \text{Si}_{\text{Ga}})^+$, resultado da maior distribuição das cargas do boro. Os orbitais $10a_1$ e $10e$ são misturados já que o desdobramento de "exchange" é maior que o desdobramento pelo abaixamento da simetria local para C_{3v} .

O centro $(B_{\text{IGa}} - \text{Si}_{\text{Ga}})^+$ tem estado fundamental 2A_1 e será estável em simetria C_{3v} . A proximidade ($0,18\text{eV}$) entre os orbitais $10a_1$ e $10e$ nos permite prever uma configuração excitada $a_1(0)e(1)(^2E)$ e a possibilidade de uma transição ótica $^2A_1 \rightarrow ^2E$. O centro $(B_{\text{IGa}} - \text{Si}_{\text{Ga}})^0$ tem estado fundamental 3E . Uma transição ótica para a configuração $a_1(0)e(2)(^3A_2)$ é possível ($^3E \rightarrow ^3A_2$). Pelo teorema JT esse centro deve ser instável em simetria C_{3v} , em simetria C_{2v} o estado fundamental pode ser 3A_2 , 3B_1 ou 3B_2 , em configuração de alto spin. Um terceiro centro $(B_{\text{IGa}} - \text{Si}_{\text{Ga}})^{++}$ (não calculado) deve existir com estado fundamental 1A_1 e será estável em simetria C_{3v} .

Calculamos a energia do primeiro estado doador, que é este onde um elétron é removido da faixa da valência e adicionado ao orbital e_+ do estado de carga $(B_{\text{IGa}} - \text{Si}_{\text{Ga}})^+$ dando origem ao estado de carga $(B_{\text{IGa}} - \text{Si}_{\text{Ga}})^0$. A energia de ionização será:

$$E_i(2/1) = E_i(0/+) = E_T(FV^{-1}, a_+^1 e_+^1 a_-^0 e_-^0) - E_T(FV^0, a_+^1 e_+^0 a_-^0 e_-^0) \quad (4.60)$$

O segundo estado doador é este onde um elétron é removido da faixa de valência e adicionado ao orbital a_+ do estado de carga $(B_{\text{IGa}} - \text{Si}_{\text{Ga}})^{++}$, dando origem ao estado de carga $(B_{\text{IGa}} - \text{Si}_{\text{Ga}})^+$. Sua energia de ionização será:

$$E_i(1/0) = E_i(+ / ++) = E_T(FV^{-1}, a_+^1 e_+^0 a_-^0 e_-^0) - E_T(FV^0, a_1(0)e(0)) \quad (4.61)$$

As energias de ionização são obtidas das energias de um elétron utilizando-se a construção dos estados de transição de Slater⁽³³⁾ com o conceito da meia ocupação:

$$E_i(0/+)=\varepsilon_{e_+}(FV^{-0,5},a_+^1e_+^{0,5}a_-^0e_-^0)=0,74\text{eV} \quad (4.62)$$

$$E_i(+ /++)=\varepsilon_{a_+}(FV^{-0,5},a_+^{0,5}e_+^0a_-^0e_-^0)=0,50\text{eV} \quad (4.63)$$

A dependência da concentração dos estados de carga com a energia do *nível de Fermi* é estimada considerando-se um sistema com N elétrons em equilíbrio com um reservatório a um potencial químico μ (*energia de Fermi*). A energia total do sistema será:

$$\tilde{E}(N,\mu)=E_T(N)-\mu\Delta N \quad (4.64)$$

- onde ΔN é a diferença entre o número de elétrons N do estado de carga e o número de elétrons N_0 do estado de carga neutro, $\Delta N=N-N_0$. $N_0 = 2$ para $(B_{I_{Ga}} - Si_{Ga})$.

As energias relativas ao topo da faixa de valência, com $E_T(N=0)=0$, serão:

$$\Delta E(N=0,\mu)=2\mu \quad (4.65)$$

$$\Delta E(N=1,\mu)=E_i(+ /++)+\mu=0,5+\mu \quad (4.66)$$

$$\Delta E(N=2,\mu)=E_i(+ /++)+E_i(0 /+)=1,24 \quad (4.67)$$

A energia de *Mott-Hubbard* ($U^{a_+ e_-}$) é definida como a diferença entre a energia necessária para remover um elétron do orbital a_+ do $(B_{I_{Ga}} - Si_{Ga})^+(E_i(+ /++))$ e a energia

necessária para adicionar esse elétron ao orbital e_+ do $(B_{I_{Ga}} - Si_{Ga})^+$ em um sítio distante $((E_i(0/+))$. A energia $U^{a+ e+}[(B_{I_{Ga}} - Si_{Ga})^+]$ será:

$$U^{a+ e+}[(B_{I_{Ga}} - Si_{Ga})^+] = E_i(0/+) - E_i(+ /++) = 0,24\text{eV} \quad (4.68)$$

Como podemos observar na figura 4.25, onde são apresentadas as energias das transições ionização do centro $B_{I_{Ga}} - Si_{Ga}$, as transições tem energias menores que as energias das transições do centro $B_{I_{Ga}}$ e a energia de *Mott-Hubbard* é o dobro da observada no centro isolado. Esse maior espaçamento entre as energias de ionização, apesar do complexo possuir orbitais com cargas mais delocalizadas que as do defeito isolado, é devido ao desdobramento pelo campo C_{3V} . Na figura 4.26, das energias relativas dos defeitos, observamos a existência de um ponto de inversão $E_I = E_i(+ /++)$ com relação ao qual:

$$E_f < E_I, [(B_{I_{Ga}} - Si_{Ga})^{++}] > [(B_{I_{Ga}} - Si_{Ga})^0], [(B_{I_{Ga}} - Si_{Ga})^+] \quad (4.69)$$

$$E_f > E_I, [(B_{I_{Ga}} - Si_{Ga})^0] > [(B_{I_{Ga}} - Si_{Ga})^+], [(B_{I_{Ga}} - Si_{Ga})^{++}] \quad (4.70)$$

Em uma região próxima a E_I os três estados de carga devem coexistir em concentrações dependentes da energia de *Fermi*.

O centro $B_{I_{Ga}} - Si_{Ga}$ deve ter energias na metade superior da faixa proibida. Como é um complexo tipo doador-aceitador, as energias de suas transições ionização devem ser inferiores às transições equivalentes do centro $B_{I_{Ga}}$, possivelmente próximas a metade da energia da faixa proibida.

Figura 4.25 - Energias das transições ionização do centro $B_{I_{Ga}} - Si_{Ga}$ na configuração ideal (C_{3v}).

Figura 4.26 - ΔE (energia relativa do centro ($B_{I_{Ga}} - Si_{Ga}$)) vs μ (potencial químico).

Sumarizando nossos resultados podemos dizer que o centro $(B_{I_{Ga}} - Si_{Ga})$ é um doador profundo que introduz dois orbitais $a_1(2)$ e $e(0)$ próximos à metade da energia da faixa proibida. Estes orbitais tem origem no orbital t_2 do centro $B_{I_{Ga}}$ (em simetria T_d) desdobrado pela presença Si_{Ga} na primeira vizinhança, que abaixa a simetria local para C_{3v} . O Si_{Ga} , como é um doador raso, fornece um elétron adicional para o $B_{I_{Ga}}$ do complexo e assim o centro $(B_{I_{Ga}} - Si_{Ga})^0$ comporta-se com um centro $B_{I_{Ga}}^-$ em simetria C_{3v} . A pequena transferência de carga entre os sítios do $B_{I_{Ga}}$ e Si_{Ga} dá origem a uma repulsão coulombiana que abaixa, dentro da faixa proibida, as energias do centro $(B_{I_{Ga}} - Si_{Ga})^0$, com relação as energias do centro $B_{I_{Ga}}^-$. Existe, também, uma pequena interação covalente entre o $B_{I_{Ga}}$ e a vizinhança no cristal hospedeiro. Essa interação é maior com os 3Ga primeiros vizinhos do que com o Si_{Ga} . A introdução do desdobramento de "exchange" mistura os orbitais $a_1(2)$ e $e(0)$ levando à configuração de alto-spin $a_1(1)e(1)$.

O centro $(B_{I_{Ga}} - Si_{Ga})$ deve ser observado em três estados de carga $((B_{I_{Ga}} - Si_{Ga})^{++}, (B_{I_{Ga}} - Si_{Ga})^+, (B_{I_{Ga}} - Si_{Ga})^0)$ que convivem dentro da faixa proibida em concentrações que dependem da energia do *nível de Fermi*. Existirá um ponto de inversão $E_I = E_i(0/+)$ com relação ao qual quando $E_I > E_f$, $[(B_{I_{Ga}} - Si_{Ga})^{++}] > [(B_{I_{Ga}} - Si_{Ga})^0], [(B_{I_{Ga}} - Si_{Ga})^+]$, e quando $E_I < E_f$, $[(B_{I_{Ga}} - Si_{Ga})^0] > [(B_{I_{Ga}} - Si_{Ga})^+], [(B_{I_{Ga}} - Si_{Ga})^{++}]$.

Sob o ponto de vista da simetria do centro podemos dizer que os estados de carga $(B_{I_{Ga}} - Si_{Ga})^{++}$ e $(B_{I_{Ga}} - Si_{Ga})^+$ são estáveis em simetria C_{3v} com estados fundamentais 1A_1 e 2A_1 , respectivamente. O estado de carga $(B_{I_{Ga}} - Si_{Ga})^0$ tem estado fundamental 3E e será instável em simetria C_{3v} .

A proximidade entre os orbitais a_1 e e , dentro da faixa proibida, permite prever a possibilidade de transições óticas internas tais como $^2A_1 \rightarrow ^2E$ para o centro $(B_{I_{Ga}} - Si_{Ga})^+$ e $^3E \rightarrow ^3A_2$ para o centro $(B_{I_{Ga}} - Si_{Ga})^0$.

As energias das transições ionização que calculamos ($E_i(0/+)=0,74\text{eV}$ e $E_i(+/++)=0,50\text{eV}$) levaram a um valor de U-positivo ($U^{a+ e+}[(B_{I_{Ga}} - Si_{Ga})^+]=0,24\text{eV}$) maior que os valores observados para os centros $B_{I_{Ga}}$, B_{As} e $B_{As} - Si_{Ga}$.

Não existe até hoje a identificação experimental desse centro e a estrutura eletrônica do complexo $B_{I_{Ga}} - Si_{Ga}$ foi calculada pioneiramente em nossos trabalhos, o que acreditamos deve contribuir para a identificação dos vários centros relacionados a boro, em GaAs, que já foram observados mas não identificados.

4.4. Conclusão

Nesse capítulo estudamos dois grupos de defeitos relacionados à boro em GaAs: os defeitos B_{As} e $B_{As}-Si_{Ga}$ (seção 4.2); e os defeitos $B_{I_{Ga}}$ e $B_{I_{Ga}} - Si_{Ga}$ (seção 4.3).

Os defeitos B_{As} e $B_{As}-Si_{Ga}$ (seção 4.2) são do tipo sp-ligados, onde os átomos do defeito substituem os átomos da rede e recompõem as ligações covalentes com os átomos hospedeiros da rede cristalina. São, portanto, defeitos que interagem fortemente com a rede cristalina.

No defeito B_{As} , o boro (s^2p^1) substitui um arsênio (s^2p^3) da rede cristalina e, em seu estado neutro B_{As}^0 , introduz um estado $t_2(4)$, duplo aceitador profundo, na faixa proibida. Na medida em que aumentamos o número de elétrons da valência do B_{As} , aproximando-o do número de elétrons da valência do As, as ligações covalentes do boro com os gálios primeiros vizinhos se recompõem; o estado t_2 fica, portanto, com sua carga mais distribuída, como à de um orbital característico de uma ligação covalente. Dessa forma, o centro B_{As} deve apresentar um comportamento tipo U-negativo, onde os estado de carga B_{As}^{--} e B_{As}^- têm energias inferiores às do centro neutro B_{As}^0 dentro da faixa proibida.

O complexo $B_{As}-Si_{Ga}$ é do tipo doador-aceitador. Os átomos de boro e silício do defeito substituem átomos de As e Ga, primeiros vizinhos na rede cristalina, e reconstituem as ligações covalentes com os átomos hospedeiros e entre os átomos do defeito (mais forte do que a ligação com os hospedeiros). O Si_{Ga} , um doador raso, cede um elétron para o B_{As} ; essa transferência de carga dá origem a uma atração coulombiana entre os sítios, minimizada pela delocalização do orbital e do B_{As} (como uma blindagem). A presença do Si_{Ga} na primeira vizinhança do B_{As} reduz a simetria local para C_{3v} e desdobra os orbitais do B_{As} . As propriedades do complexo $B_{As}-Si_{Ga}$ são, portanto, determinadas pelas interações covalentes, pelo campo C_{3v} e pela atração coulombiana; o complexo neutro $(B_{As}-Si_{Ga})^0$ deve se comportar como o centro B_{As}^- perturbado por todas essas interações. Os orbitais do complexo são mais delocalizados que os orbitais do defeito isolado e, portanto, as energias das transições ionização são menos espaçadas e o complexo

apresenta comportamento U-negativo ou zero. Como é um defeito do tipo doador-aceitador, as energias das transições ionização são inferiores às energias das transições equivalentes do defeito isolado.

Devemos ressaltar, também, que esses resultados foram obtidos com a introdução do desdobramento por "exchange" através da polarização de spin. Essa metodologia introduz erros nos cálculos devido ao valor superestimado do desdobramento obtido pelo EM-X α . No entanto, utilizamos essa metodologia porque acreditamos que ela dá uma noção do que seria a correção de multipletto (para isso não temos metodologia) que é muito importante em um sistema onde o defeito reconstitui ligações covalentes com a rede cristalina na medida em que aumenta-se o número de elétrons da sua valência. Nesses sistemas a variação da energia de muitos elétrons é grande mas, queremos ressaltar, tão importante como as relaxações da rede (muito fortes^(88,89)). Essas relaxações devem contribuir para estabilizar os centros U-negativo e a obtenção de U-negativo em nossos resultados pode ser é devida à superestimação do desdobramento de "exchange" obtido pelo EM-X α . Apresentamos esses resultados, mesmo tendo consciência da sua imprecisão porque eles estão em acordo com as observações experimentais^(50,53,54,56,74,75,78,89,90) e com cálculos teóricos recentes^(88,89) e, também, porque acreditamos que assim eles contribuem mais para a construção de um modelo desses centros.

Os defeitos $B_{I_{Ga}}$ e $B_{I_{Ga}} - Si_{Ga}$ são defeitos que interagem fracamente com a rede.

No defeito $B_{I_{Ga}}$, situado em um interstício de Ga (4Ga primeiros vizinhos), o boro (s^2p^1) introduz dois orbitais ($a_1(2)+t_2(1)$) nas faixas de valência e proibida, que interagem covalentemente com os átomos do cristal hospedeiro até a terceira vizinhança. A fraca interação covalente faz com que os orbitais do defeito $B_{I_{Ga}}$ sejam mais localizados que os orbitais do defeito B_{As} . O centro $B_{I_{Ga}}$ é, portanto, um defeito doador profundo com energias na metade superior da faixa proibida, com as energias das transições ionização mais espaçadas do que as do centro B_{As} e com comportamento U-positivo.

O complexo $B_{I_{Ga}} - Si_{Ga}$ é do tipo doador-aceitador. O Si_{Ga} , doador raso, cede um elétron para o $B_{I_{Ga}}$ que introduz os orbitais $a_1(2)+a_1(2)+e(0)$ nas faixas de valência e proibida. É a

presença do Si_{Ga} na primeira vizinhança do $\text{B}_{\text{I Ga}}$ que reduz a simetria local para C_{3v} , desdobra os orbitais do $\text{B}_{\text{I Ga}}$ e dá origem a um campo coulombiano (os orbitais do complexo são mais delocalizados que os do defeito isolado). A interação covalente, que alcança até a terceira vizinhança, é maior com os 3Ga primeiros vizinhos do que com o Si_{Ga} . Devido ao desdobramento pelo campo C_{3v} , o espaçamento entre as energias das transições ionização do complexo é maior do que no defeito isolado e o complexo deve se comportar como um duplo-doador profundo com energias na metade superior da faixa proibida e inferiores às energias das transições equivalentes do defeito isolado.

Os resultados para os defeitos $\text{B}_{\text{I Ga}}$ e $\text{B}_{\text{I Ga}} - \text{Si}_{\text{Ga}}$ não foram comparados com resultados teóricos e/ou experimentais porque estes não existem na literatura e nossos resultados são, portanto, inéditos e pioneiros, devendo contribuir para a caracterização dos defeitos relacionados à boro em GaAs.

Finalmente queremos dizer que apesar de todas as limitações da metodologia aqui utilizada, nosso trabalho é uma contribuição positiva e pioneira para a caracterização e modelagem dos defeitos relacionados a boro em GaAs. Esses defeitos ainda são pouco compreendidos do ponto de vista experimental e muito pouco estudados do ponto de vista teórico. Nosso trabalho é, portanto, uma contribuição inicial com a qual pretendemos delimitar um horizonte para futuros e possíveis estudos da estrutura eletrônica desses centros.

CAPÍTULO 5 - DEFEITOS COMPLEXOS METAL DE TRANSIÇÃO-VACÂNCIA (MT_{Ga-3As}) EM CRISTAL DE GaAs

5.1. Introdução

As impurezas de metal de transição (MT) em compostos III-V são estudadas há mais de 30 anos. Elas são responsáveis pelo aparecimento de níveis profundos dentro da faixa proibida do cristal, os quais afetam a construção e o funcionamento dos dispositivos semicondutores. A pesquisa por um bom substrato semi-isolante (SI, $\rho \sim 10^7 - 10^9 \Omega\text{cm}$) é a principal razão do grande interesse. O problema é como determinar o dopante ideal para a obtenção de material SI - ele precisa ser um centro com um nível aceitador profundo com energia próxima a do meio da faixa proibida e estável termicamente.

Como dopantes, intencionais ou não, em GaAs, os MT ocupam preferencialmente o sítio metálico (do Ga), apresentam-se em múltiplos estados de carga, atuam como doadores, aceitadores ou duplo aceitadores e apresentam transições ópticas internas às configurações. Portanto, os MT em GaAs causam um grande impacto nas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas do material. Como consequência, vários artigos de revisão foram dedicados às impurezas de MT em compostos III-V^(91-101,219) e nesse trabalho nos reportaremos a eles sempre que necessário.

Quando estão isolados os íons de MT apresentam configuração $3d^m4s^n$, quando ocupam a posição do gálio (MT_{Ga}) na rede cristalina do GaAs, cedem três elétrons para as ligações químicas e introduzem na faixa proibida um orbital d , característico do MT, como no modelo proposto por Ludwig e Woodbury⁽¹³⁸⁾ para impurezas de MT em Si. Em seu estado de carga neutro, o MT_{Ga} apresenta um orbital d^N (com $N = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$ para V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, respectivamente, em seu estado doador (ionizado positivamente, MT_{Ga}^+) apresenta um orbital d^{N-1} , em seu estado simples aceitador (ionizado negativamente, MT_{Ga}^-) apresenta um orbital d^{N+1} e em seu estado duplo aceitador (MT_{Ga}^{2-}) apresenta um orbital d^{N+2} . São as interações do orbital d característico do MT_{Ga} com a vizinhança, com outras impurezas e com outros defeitos do cristal que

irão determinar as propriedades do material semiconductor. Em nosso trabalho, quando nos referirmos a um dado MT em GaAs, usaremos uma notação que discrimina o MT, o sítio ocupado na rede, o estado de carga e a ocupação do orbital d , como por exemplo:

$$V_{Ga}^0(d^2), V_{Ga}^+(d^1), V_{Ga}^-(d^3)$$

A simetria local do sítio de Ga ocupado pelo MT é T_d e dessa forma a redução da simetria desdobra o orbital d^N , característico do MT, em dois orbitais e^{mt^n} ($m + n = N$), com e abaixo de t_2 (designado por t). A ocupação dos orbitais, as interações com o campo cristalino, as interações de exchange e correlação eletrônica, as relaxações simétricas e JT (estáticas e dinâmicas)⁽²¹¹⁾ e interações spin-órbita dos orbitais e^{mt^n} é que determinarão as características físicas do MT.

Uma discussão interessante da natureza física do problema dos MT como dopantes em materiais semicondutores é dada por Zunger^(99,100,216). A observação experimental do fato do MT introduzir um orbital d , fortemente localizado na impureza, leva à hipótese de que o campo cristalino é uma perturbação fraca dos estados de oxidação do íon do MT isolado. No entanto, essa hipótese apresenta contradições.

A energia de repulsão coulombiana do íon MT livre cresce a uma razão de 1-3 eV por incremento do número atômico Z . Essa razão é da ordem da largura da faixa proibida dos semicondutores e, dessa forma, em um dado semiconductor, apenas uma das impurezas de MT deveria apresentar níveis dentro da faixa proibida. No entanto, todas as impurezas de MT apresentam níveis dentro da faixa proibida de semicondutores tais como GaP, InP e GaAs.

Quando o estado de carga de um íon MT isolado particular é mudado, por exemplo, de +1 para 0 ou de 0 para -1, a energia de ligação atômica muda de aproximadamente 20 eV, por incremento de carga. Se um íon MT tiver um nível dentro da faixa proibida de um dado semiconductor ele deveria, no máximo, ter um estado de carga estável dentro da faixa proibida. Da mesma forma, se um nível de MT existir em GaAs ou GaP (o MT cede três elétrons para a rede), não existiria em ZnS (o MT cede 2 elétrons para a rede). No entanto, os dados experimentais mostram para GaAs e GaP:

Mn, Co e V, dois estados de carga; para Fe e Ni, três estados de carga; e para Cr quatro estados de carga. Apesar do caráter localizado do orbital d observado experimentalmente por EPR, a energia de Mott-Hubbard observada para o MT_{Ga} ($U \sim 0,2 - 2,0$ eV) é muito menor do que a observada para o íon MT livre ($U \sim 20$ eV).

Os espectros de absorção dos semicondutores contendo íons de MT mostram linhas finas, como as relacionadas às transições entre multipletos do íon livre, sugerindo que a natureza atômica do MT é preservada.

O desdobramento de exchange do íon MT no cristal é cerca de cinco vezes menor do que a do íon livre, mas ainda é suficientemente grande de modo que em medidas EPR só se observam esses centros em estados de alto-spin (regra de Hund).

Assim, observa Zunger^(99,100), as impurezas de MT em semicondutores apresentam um caráter dual:

- possuem um orbital d suficientemente localizado para manter o desdobramento de "exchange" alto e a estrutura de multipletos.
- os orbitais d também são suficientemente delocalizados para manter pequena a repulsão coulombiana, de modo a atender à pluralidade dos estados de carga e de níveis de MT, e os espectros de absorção interna às configurações comprimidos.

Os estudos teóricos sobre íons de MT em semicondutores buscam, portanto, analisar esses mecanismos de autoregulação.

Em semicondutores dopados com íons de MT são observadas experimentalmente dois tipos de transições:

- (i) **TRANSIÇÕES INTERNAS:** as transições internas às configurações do mesmo estado de carga são absorções e emissões ópticas, onde um elétron de uma configuração $e^m t^n$ muda para $e^{m-1} t^{n+1}$ da mesma impureza (ou $e^{m-1} t^{n+1} \rightarrow e^m t^n$).

São chamadas transições internas $d^N \rightarrow (d^N)^*$ às configurações ou excitons de campo cristalino e obedecem regras de seleção explícitas. A variação da energia de muitos elétrons (E_T) que acompanha a transição é dada por:

$$E_{ij} = E_T^{(j)}[e^{m't'n'}] - E_T^{(i)}[e^{m_t n}], \text{ com } m+n = m'+n' \quad (5.1)$$

onde $E_T^{(i)}[e^{m_t n}]$ é a energia total do multiplete $|i\rangle$.

O número de transições internas às configurações dos centros é determinado pela intensidade das interações de exchange e correlação eletrônica, pela largura da faixa proibida e pelas regras de seleção para transições excitadas por dipolo elétrico. Dessa forma, materiais com maior largura de faixa proibida (por exemplo ZnS) apresentam maior número de transições comparando-se com os de menor largura (por exemplo GaAs) e silício não apresenta nenhuma.

(ii) TRANSIÇÕES IONIZAÇÃO: as transições entre estados de carga da mesma impureza são chamadas de transições ionização $d^N \rightarrow d^{N+1}$, apesar do elétron ou buraco excitado permanecer no cristal e de poder ter amplitude finita no átomo excitado.

As transições ionização aceitadoras simples ($-/0$) correspondem, por exemplo, à transferência de um elétron da faixa de valência para o orbital de simetria e da impureza, mudando o estado de carga de MT_{Ga}^0 para MT_{Ga}^- e emitindo um buraco na faixa de valência (FV^{-1}).

A mudança da energia total do sistema, ou energia de ionização, é dada por:

$$E_i(-/0) = E_T^{(j)}[MT_{Ga}^-, FV^{-1}e^{m+1}] - E_T^{(i)}[MT_{Ga}^0, FV^0e^m] \quad (5.3)$$

onde cada termo na energia total corresponde ao multiplete de energia mais baixa do estado de carga correspondente.

As transições ionização doadoras simples ($0/+$) correspondem, por exemplo, à transferência de um elétron do nível da impureza para a faixa de condução, mudando o estado de carga de MT_{Ga}^0 para MT_{Ga}^+ e emitindo um elétron na faixa de condução (FC^{+1}).

$$MT_{Ga}^0, FC^0e^m \rightarrow MT_{Ga}^+, FC^+e^{m-1} \quad (5.4)$$

A energia de ionização será:

$$E_i(0/+) = E_T^{(j)}[MT_{Ga}^0, FC^0e^m] - E_T^{(i)}[MT_{Ga}^+, FC^+e^{m-1}] \quad (5.5)$$

Também são possíveis transições aceitadoras onde o orbital de impureza recebe elétrons da faixa de condução (captura elétrons) ou transições doadoras que cedem elétrons para a faixa de valência (captura do buraco).

As transições ionização apresentam uma banda óptica larga e assimétrica, enquanto que as transições internas apresentam linhas finas, estruturadas e com forma gaussiana.

Várias técnicas experimentais têm sido utilizadas para a caracterização dos níveis profundos devidos aos MT em GaAs. Clerjaud⁽⁹³⁾ classifica essas técnicas em três categorias:

- (i) **Técnicas que localizam o nível profundo dentro da faixa proibida:** As medidas da dependência da resistividade e do efeito Hall com a temperatura dão informações sobre o sinal dos portadores e sua energia de ativação. A

espectroscopia de transiente de nível profundo (DLTS) fornece algo que é como que a assinatura do nível profundo (gráfico de Arrhenius), mas não identifica o centro. Ela só pode ser usada em amostras condutoras e fornece uma energia de ionização aparente (não a energia de ionização térmica). Uma modificação da DLTS é a espectroscopia óptica de transiente de nível profundo (ODLTS), onde o pulso de voltagem é trocado por um pulso de luz e que permite a caracterização de portadores minoritários. Em materiais de alta resistividade, as técnicas da corrente estimulada termicamente (TSC), espectroscopia de corrente de transiente óptico (OTCS) e espectroscopia de transiente de corrente fotoinduzida são utilizadas.

Os níveis profundos também podem ser analisados por experimentos de absorção fotoionização. Entretanto essas técnicas são do tipo banda larga e não separam as fotoionizações dos diferentes centros, ou as fotoionizações envolvendo a faixa de valência das envolvendo a faixa de condução. Os experimentos de fotocondutividade e fotocapacitância apresentam os mesmos problemas da fotoionização. A espectroscopia óptica de nível profundo (DLOS) permite selecionar as fotoionizações correspondentes a um nível profundo de forma quantitativa.

Na análise dos resultados dessas técnicas é preciso tomar muito cuidado, já que nem sempre dão as mesmas informações. Uma fornecem as energias de ionização térmica, outras, as energias ópticas (das quais precisamos subtrair as energias de relaxação da rede para obter a energia térmica) e outras a energia de ionização aparentes. Além do mais, são fortemente dependentes das técnicas de preparação das amostras e temperaturas das medidas. Dessa forma, existe uma margem larga (da ordem de 0,1 eV) entre os valores experimentais publicados para um mesmo centro.

(ii) Técnicas que identificam o nível profundo: A espectroscopia paramagnética eletrônica (EPR) é a técnica utilizada com maior sucesso na caracterização de MT em compostos III-V. O sinal EPR dá informação sobre o spin do estado fundamental e só caracteriza centros magneticamente ativos. A interação dos spins nucleares dos átomos hospedeiros com os spins dos elétrons da impureza alarga as

linhas EPR, o que dificulta a análise dos espectros do GaAs (mais largos do que os do Si, por exemplo). O uso de tensão uniaxial desdobra os multipletos e fornece informação adicional sobre o centro.

As espectroscopias ópticas de absorção, emissão e excitação luminescentes são usuais para a identificação dos defeitos. Em alguns casos, as linhas de fonons zero (ZPL) das transições internas dão informações precisas sobre a natureza do centro e sua vizinhança. O uso de tensão uniaxial, campo elétrico (efeito Stark) e campo magnético (efeito Zeeman) complementa as identificações dos centros em simetria desfavorável. Também são técnicas quantitativas, apesar da luminescência requerer cuidado adicional devido a competição entre processos de decaimento radiativos e não-radiativos.

(iii) Técnicas híbridas que identificam o nível profundo e localizam sua energia

na faixa proibida: Essas técnicas combinam duas técnicas das categorias acima.

A mais simples e antiga é a que monitora o comprimento de onda da luz da absorção no limiar do aparecimento do sinal EPR de um dado estado de carga, fornecendo o spin do centro, sua simetria e a energia ótica do nível profundo.

Outra dessas técnicas é a observação da absorção ótica, de uma dada transição interna da amostra, sob iluminação secundária. O comprimento de onda da iluminação secundária no limiar do aparecimento da absorção interna dá a energia ótica do nível profundo. A estrutura do espectro da absorção interna e sua intensidade dão informações sobre a natureza do centro e sua taxa de criação.

A técnica da ressonância magnética detectada óticamente (ODMR) é um exemplo de técnica híbrida utilizada com sucesso em compostos II-VI mas que ainda não apresentou bons resultados em compostos III-V.

Uma técnica bastante recente é a ressonância paramagnética detectada acusticamente (APR). Ela permite a identificação do centro e sua concentração (em alguns casos) e pode ser considerada uma técnica complementar a EPR, pois mostra sensibilidade a centros aos quais o EPR não é sensível. No entanto, seus resultados são difíceis de interpretar, exigem praticamente a solução do problema físico para a interpretação do sinal e, portanto, são sujeitos a muita incerteza.

Enfim a caracterização de uma impureza de MT em GaAs consiste basicamente na identificação do dopante MT e seus possíveis complexos, de suas energias de ionização, dos estados fundamental e excitados dos diferentes estados de carga. Apesar de terem sido estudados intensivamente, muitas controvérsias persistem para os sistemas GaAs:MT. Nossa intenção é sumarizar esses resultados e apontar, quando possível, os pontos pendentes. Recentemente, Hennel⁽⁹¹⁾ publicou um excelente artigo de revisão sobre as configurações dos MT em GaAs. Quando necessário nos reportaremos a ele.

5.1.1. Sistema GaAs:V

O interesse por vanádio utilizado como dopante em GaAs cresceu desde que foi reportado^(91,108-113) que a dopagem com V rende cristais e camadas com resistividade em torno de $10^7 - 10^8 \Omega\text{cm}$ e com melhor estabilidade térmica que o GaAs:Cr, visto que o coeficiente de difusão térmica do V é uma ordem de magnitude menor que o do Cr⁽¹¹²⁾. Quando utilizado como dopante do GaAs, o V ocupa o sítio do Ga, cede três elétrons para as ligações químicas e introduz um orbital d^2 na faixa proibida.

Nível (-0) ou $V_{Ga}^-(d^3)/V_{Ga}^0(d^2)$: Haisty e Cronin⁽¹⁰⁸⁾ observaram em medidas de resistividade e efeito Hall que, em material tipo-n, V produzia um nível de energia em $E_c - 0,22 \text{ eV}$. Vasil'ev et al⁽¹⁰⁹⁾ observaram que amostras crescidas por LEC e dopadas com V tinham alta resistividade ($\rho \sim 10^8 \Omega\text{cm}$ a temperatura ambiente) devido a um nível aceitador em $E_c - 0,77 \text{ eV}$.

Medidas DLTS e com técnicas semelhantes dão resultados diferentes dependendo das condições de preparação das amostras, temperaturas e técnica experimental. Mircea-Roussel et al⁽¹¹⁴⁾ não observaram níveis armadilhas de buraco e observaram uma armadilha de elétrons em aproximadamente $E_c - 0,2 \text{ eV}$, relacionada com V, em GaAs-HB ("Horizontal Bridgman"), que permaneceu tipo-n apesar da dopagem com V.

Terao et al⁽¹¹¹⁾ encontraram um nível armadilha de buraco em $E_v + 0,58 \text{ eV}$, relacionado a V, em amostra crescida por VPE ("Vapor Phase Epitaxy"). Obtiveram resistividade igual a $10^8 \Omega\text{cm}$, à temperatura ambiente e atribuíram o nível a um possível complexo V_{Ga} -Doador $_{As}$. Usando o mesmo material que Mircea-Roussel et al⁽¹¹⁴⁾, Litty et al⁽¹¹⁵⁾ realizaram medidas de DLTS e DLOS e atribuíram dois níveis ao V: $E_c - 0,14 \text{ eV}$ e $E_c - 0,23 \text{ eV}$.

Hemmel et al^(92,116,117) utilizaram DLTS e observaram apenas um nível de $E_c - 0,15 \text{ eV}$. Atribuíram esse nível a transição aceitadora $V_{Ga}^-(d^3)/V_{Ga}^0(d^2)$ e a alta resistividade ao doador profundo EL2 (As_{Ga}). A função do V seria puramente química, segundo Hemmel et al, em um processo de "gettering" dos doadores rasos durante o crescimento do cristal. Clerjaud et al⁽¹¹⁸⁾

utilizaram DLTS e ODLTS (e outras técnicas luminescentes) em amostras de diferentes procedências e crescidas por diferentes técnicas (SI ou tipo-n) e, para as amostras tipo-n, detectaram um nível armadilha de elétrons em $E_c - 0,14$ eV com sinal muito forte e concentração sete vezes maior que a do segundo, localizado em $E_c - 0,23$ eV (caracterizado por uma grande relaxação da rede). Atribuíram o nível $E_c - 0,14$ eV à transição $V_{Ga}^{-}(d^3)/V_{Ga}^0(d^2)$ e concluíram que a compensação não poderia ser devida ao íon isolado. *Hobson et al*⁽¹¹⁹⁾ localizaram por DLTS apenas um nível armadilha de elétrons em GaAs:V. Doparam o cristal com concentrações de V de até 10^{18} cm^{-3} e observaram que a concentração de impurezas eletricamente ativas era $\leq 4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Como observaram emissão luminescente concluíram que a armadilha de elétrons era a transição $V_{Ga}^{-}(d^3)/V_{Ga}^0(d^2)$. *Balasubramanian et al*⁽¹²⁰⁾ usaram DLTS para analisar amostras de GaAs:V LPE ("Liquid Phase Epitaxy") tipo-n (livres de defeitos EL2). Identificaram um nível em $E_c - 0,19$ eV e atribuíram a observação de níveis diferentes em cristais diferentes à formação de complexos. *Gladkov e Ozanyan*⁽¹²¹⁾ utilizaram fotocondutividade para analisar amostras GaAs:V HB, LEC ("Liquid Encapsulated Czochralski") e LPE, SI e tipo-n. Observaram dois níveis em $E_v + 0,4$ eV e $E_v + 0,72$ eV, quando condições de crescimento ricas em Ga foram utilizadas. Segundo eles esses centros profundos, se forem relacionados a V, são de natureza complexa, envolvendo um átomo de V e um defeito intrínseco.

Nível $V_{Ga}^0(d^2)$: *Kaufmann et al*⁽¹¹⁰⁾ e *Clerjaud et al*⁽¹²²⁾ caracterizaram por EPR o íon $V_{Ga}^0(d^2)$ em GaAs. *Clerjaud et al*⁽¹²²⁾ mostraram que o sinal estava presente em amostras SI e tipo-n, indicando que o nível $V_{Ga}^0(d^2)$ não tem energia no meio da faixa proibida. O estado fundamental do $V_{Ga}^0(d^2)$ foi determinado como 3A_2 em simetria T_d . Medidas posteriores feitas por *Hage et al*^(123,124), utilizando a técnica ENDOR (espectroscopia de ressonância dupla eletrônica-nuclear), confirmaram a atribuição do sinal EPR ao $V_{Ga}^0(d^2)$. Medidas de caráter ótico foram realizadas de maneira intensiva para o sistema GaAs:V, como descreve *Clerjaud*⁽⁹³⁾. Em amostras de

GaAs $SI^{(91,110,113,133-136)}$ são observadas quatro linhas finas de absorção correspondentes às transições internas da configuração $V_{Ga}^0(d^2)$:

$$\begin{aligned} {}^3A_2 &\longrightarrow {}^3T_2, \lambda = 0,739 \text{ eV} \\ {}^3A_2 &\longrightarrow {}^1E, \lambda = 0,909 \text{ eV} \\ {}^3A_2 &\longrightarrow {}^3T_1, \lambda = 1,008 \text{ eV} \\ {}^3A_2 &\longrightarrow {}^1A_1, \lambda = 1,335 \text{ eV} \end{aligned} \quad (5.6)$$

O espectro de emissão mostra uma linha fina em 0,739 eV correspondente a transição:

$${}^3T_2 \longrightarrow {}^3A_2 \quad (5.7)$$

Nível $V_{Ga}^-(d^3)$: a técnica TD-EPR (EPR detectado termicamente) foi utilizada intensivamente na caracterização do sistema GaAs:V. *Vasson et al*⁽¹²⁵⁾ identificaram duas ressonâncias, uma foi relacionada ao $V_{Ga}^0(d^2)$ com estado fundamental 3A_2 e a outra foi atribuída a um centro com simetria diferente de Td e foi chamado V^{+2} (II) (em nossa notação $V_{II}(d^3)$). Posteriormente, esse centro foi atribuído a um complexo (possivelmente $V_{Ga}^- - As^+$) com estado fundamental 4T_1 . *Rampton et al*⁽¹³⁰⁾ utilizando a técnica APR ("Acoustic Paramagnetic Resonance") detectaram o mesmo centro relacionado ao complexo $V_{Ga} - X$. Recentemente *Vasson et al*⁽¹²⁸⁾ identificaram uma terceira ressonância relacionada ao íon $V_{Ga}^-(d^3)$, isolado, em estado fundamental de baixo spin 2E . Esses resultados vieram confirmar os resultados de *Göger et al*⁽¹²⁹⁾, utilizando OD-EPR ("Optical Detected - EPR") e MCD (dicroísmo magnético circular), e de *Butler et al*⁽¹³¹⁾ utilizando espalhamento de fonons. Segundo esses autores, $V_{Ga}^0(d^2)$ corresponde ao estado fundamental 3A_2 (simetria Td), $V_{II}(d^3)$ corresponde ao estado fundamental 4T_1 (simetria C_{3v}) e o íon isolado $V_{Ga}^-(d^3)$ ao estado fundamental 2E (simetria Td). Esses resultados confirmaram as

previsões teóricas de *Katayama-Yoshida e Zunger*⁽¹³²⁾ e de *Caldas et al*⁽¹³³⁾ de que o estado fundamental do íon isolado $V_{Ga}^-(d^3)$ em simetria T_d é de baixo spin. *Clerjaud*⁽⁹³⁾ observa que, em amostras tipo-n, duas linhas de absorção, em 0,68 eV e 1,03 eV, devem estar relacionadas às transições internas do íon $V_{Ga}^-(d^3)$ isolado:

Apesar de muito estudada, a função do V nas propriedades SI do GaAs:V ainda permanece não esclarecida já que nenhum nível relacionado ao V com energia próxima ao meio da faixa proibida foi positivamente identificado. As hipóteses correntes falam em um complexo V-defeito intrínseco que pode ter um estado aceitador profundo próximo ao meio da faixa proibida ou em um processo de "gettering" das impurezas doadoras rasas, onde a função do V seria neutralizar os doadores rasos formando complexos do tipo doador-aceitador.

5.1.2. Sistema GaAs:Cr

Desde que Haisty e Cronin^(91,108,137) demonstraram que GaAs SI poderia ser obtido pela dopagem com Cr, que o sistema GaAs:Cr vem sendo estudado intensivamente. Foi o primeiro material utilizado como substrato SI e só recentemente, com o aparecimento de novos materiais SI, teve sua importância reduzida e mesmo assim, ainda é bastante estudado e utilizado. As impurezas de Cr são responsáveis pela compensação de impurezas doadoras rasas (por exemplo: Si, S, Se e Te) tipicamente presentes em concentrações na faixa de $10^{15} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, em crescimentos HB e LEC. A dopagem do GaAs com Cr em concentrações na faixa de 0,2 - 0,5 ppm permite obter material SI com resistividade acima de $10^8 \Omega\text{cm}$ e com nível de Fermi localizado no meio da faixa proibida (no nível aceitador $(-)/0$ do Cr). Assim, o GaAs:Cr SI é utilizado como substrato para dispositivos de GaAs, especialmente FETs ("*Fields Effects Transistors*"). Infelizmente, o Cr tem uma estabilidade térmica muito pobre. Em temperaturas superiores a 700°C o sistema GaAs:Cr passa a apresentar condutividade tipo-p e algumas vezes tipo-n, devido a estados de superfície originados da out-difusão do Cr. O aparecimento de materiais mais estáveis reduziu o interesse no sistema GaAs:Cr, mas o sistema apresenta características que o fazem muito interessante para estudos teóricos e experimentais.

Em GaAs, o Cr existe em vários estados de carga, cada um com um conjunto de estados excitados e, como consequência, apresenta simultaneamente transições internas e transições ionização entre o estado de carga e as faixas de condução ou valência. Um nível de ionização próximo ao meio da faixa proibida (responsável pelo comportamento SI) apresenta transições envolvendo a faixa de valência ou de condução na mesma faixa de energia, de forma que as transições não podem ser distinguidas. O sinal EPR das configurações d^2 e d^5 são idênticos e por muito tempo o sinal da configuração d^2 foi atribuído ao d^5 . Um nível de ionização e um nível de excitação estão próximos a borda da faixa de condução, de forma que os espectros de absorção interna e o de fotoionização estão superpostos.

Os íons Cr isolados apresentam configuração $3d^5 4s^1$, quando ocupam o sítio substitucional do Ga em GaAs, cedem três elétrons para as ligações químicas e introduzem um orbital d^3 na faixa proibida. Uma grande variedade de técnicas experimentais foi utilizada para a caracterização do GaAs:Cr. A quantidade de dados é enorme e excelentes artigos de revisão são dedicados ao assunto^(91,94,97,111,219). Como a literatura é muito extensa, faremos aqui apenas um apanhado geral das características do sistema GaAs:Cr, sem muitas vezes citar a fonte. Informações mais detalhadas poderão ser encontradas nos artigos de revisão. Quando discutirmos os complexos de cromo, pouco citados nos artigos de revisão, mas com literatura extensa e atual seremos mais detalhistas.

Nível $(0/+)$ ou $Cr_{Ga}^0(d^3)/Cr_{Ga}^+(d^2)$: *Stauss et al*⁽¹⁴⁰⁾ e *Kaufmann e Schneider*^(139,147) observaram que, em material SI, o sinal EPR do $Cr_{Ga}^+(d^2)$ é produzido por iluminação. Com iluminação posterior o sinal diminui com um limiar em 0,45 eV. Um mecanismo possível é aquele onde elétrons são excitados da faixa de valência até o $Cr_{Ga}^+(d^2)$ para produzir $Cr_{Ga}^0(d^3)$.

Em experimentos de absorção de dois feixes⁽¹⁴⁸⁾ e fotocondutividade⁽¹⁴⁹⁾, em material SI, observou-se o aparecimento de uma banda de absorção fotoinduzida na faixa de 0,4 - 0,8 eV, com limiar em 0,37 eV⁽¹⁴⁸⁾ ou 0,45 eV⁽¹⁴⁹⁾. Em material tipo-p, experimentos foto-Hall e fotocondutividade⁽¹⁵⁰⁾ apresentaram uma transição fotoionização com limiar em 0,42 eV e que foi relacionada ao $Cr_{Ga}^+(d^2)$. Experimentos de efeito Hall⁽¹⁵¹⁾, em material tipo-p, também mostraram uma transição d^3/d^2 em $E_v + 0,324$ eV, a baixas temperaturas. Dos poucos resultados acima podemos deduzir que existe o nível doador d^3/d^2 e que sua energia deve estar na metade inferior da faixa proibida, na faixa de 0,3 - 0,5 eV.

Nível $(-/0)$ ou $Cr_{Ga}^{-}(d^4)/Cr_{Ga}^0(d^3)$: é o responsável pelo comportamento SI do GaAs:Cr e por isso é o mais estudado^(91,93,97), localiza-se próximo ao meio da faixa proibida e comporta-se como nível doador profundo ou aceitador profundo. Foi muito estudado sob o ponto de vista de suas propriedades elétricas⁽¹⁵²⁾ e classificado como EL1 ou HL1. Medidas de efeito Hall e resistividade dão energias de ativação na faixa de 0,7 - 0,8 eV. As medidas de fotoionização são fortemente prejudicadas pela localização do nível d^4/d^3 ser no meio da faixa proibida ($\sim 0,74$ eV) de forma que as fotoionizações envolvendo a faixa de valência não são distinguidas das envolvendo a faixa de condução. A técnica DLOS distingue essas transições. *Nouailhat et al*⁽¹⁵³⁾ observaram o espectro DLOS da absorção $Cr_{Ga}^0(d^3)$, o relacionaram com o aparecimento do espectro EPR do $Cr_{Ga}^{-}(d^4)$ sob iluminação e o atribuíram à transição:

Também observaram a transição:

O espectro, observado por *Nouailhat et al*⁽¹⁵³⁾, é superposto à absorção interna do $Cr_{Ga}^{-}(d^4)$, $^5T_2 \rightarrow ^5E$. A luminescência $Cr_{Ga}^0(d^3) + e_{FC} \rightarrow Cr_{Ga}^{-}(d^4) + h\nu$ foi observada por *Leyral et al*⁽¹⁵⁴⁾ e consiste de uma banda gaussiana centrada em 0,62 eV e com espectro de excitação coincidente com o espectro de absorção para a faixa de condução.

A complexidade dos mecanismos de compensação envolvidos tem dificultado a interpretação da grande quantidade de dados reportados.

Nível $(--/-)$ ou $Cr_{Ga}^{--}(d^5)/Cr_{Ga}^{-}(d^4)$: esse nível foi aceito inicialmente como localizado dentro da faixa proibida, mas medidas de absorção óptica sob pressão uniaxial realizadas

por Hennel et al⁽¹⁵⁵⁾ em amostras de GaAs:Cr tipo-n mostraram que com concentrações de elétrons livres superiores às concentrações de Cr, o espectro de absorção da configuração d^4 diminuía com a aplicação da pressão e simultaneamente a resistividade sofria um forte acréscimo. No lugar da absorção d^4 apareceu uma banda larga que foi atribuída ao d^5 . Dessa forma, a aplicação de pressão colocava o d^5 dentro da faixa proibida e o nível d^5/d^4 abaixo do nível de Fermi. Hennel e Martinez⁽¹⁵⁶⁾, em experimentos Hall sob pressão, localizaram o nível d^5 em 55 meV acima do fundo da faixa de condução, em 77K. Medidas de absorção óptica à 4K, de Guimarães et al⁽¹⁵⁷⁾, em material dopado tipo-n, localizaram o nível em 45 meV acima do fundo da faixa de condução.

Nível $Cr_{Ga}^+(d^2)$: em simetria T_d , a configuração $Cr_{Ga}^+(d^2)$ tem estado fundamental 3A_2 . Foi observada primeiro por Kaufmann e Schneider⁽¹³⁹⁾ e Stauss et al⁽¹⁴⁰⁾ em medidas de EPR no escuro, em GaAs:Cr tipo-p, com nível de Fermi próximo a faixa de valência. A configuração também foi observada em GaAs:Cr SI excitado óticamente com $h\nu > 0,75$ eV. O sinal foi inicialmente atribuído a uma configuração d^5 , mas experimentos EPR com tensão uniaxial realizados por Krebs e Stauss⁽¹⁴¹⁾ confirmaram definitivamente a atribuição à configuração d^2 . Não existe observação de transição interna para a configuração d^2 .

Nível $Cr_{Ga}^0(d^3)$: em simetria T_d , a configuração $Cr_{Ga}^0(d^3)$ tem estado fundamental 4T_1 e portanto é susceptível a distorções JT. Foi observada inicialmente em medidas de EPR realizadas por Krebs e Stauss^(142,143). O sinal EPR foi interpretado como de um centro ortorrombico com eixos principais [001], [110] e $[1\bar{1}0]$. Deveaud et al⁽¹⁴⁴⁾ interpretaram a banda de luminescência em 0,57 eV e a ZPL correspondente em 0,67 eV como a transição $^2E \rightarrow ^4T_1$, proibida por spin. Essa interpretação, no entanto, é motivo de controvérsia e algumas vezes é atribuída a transição interna da configuração d^3 do complexo $Cr_{Ga} - 9As$.

Nível $Cr_{Ga}^-(d^4)$: em simetria T_d , o $Cr_{Ga}^-(d^4)$ tem estado fundamental 5T_2 e um primeiro estado excitado 5E , ambos sujeitos a distorções JT. A distorção é tetragonal com três mínimos equivalentes ao longo dos três eixos do cubo. Em um mínimo a simetria local é D_{2d} . O estado fundamental é desdobrado em $^5\hat{B}_2$ e $^5\hat{E}$ e o estado excitado em $^5\hat{A}_1$ e $^5\hat{B}_1$. Foi observado

primeiro em medidas de EPR por Krebs e Stauss^(145,146), que notaram que a largura da linha EPR aumentava rapidamente em temperaturas superiores a 12K e que o sinal desaparecia para temperaturas superiores a 20K.

Várias transições internas relacionadas ao $Cr_{Ga}^-(d^4)$ foram observadas por muitos autores e citamos os artigos de revisão^(91,93,97) como a melhor fonte de referência. As absorções e emissões são bem descritas considerando-se que o estado fundamental é fortemente desdobrado por JT dando origem a seis níveis. O estado excitado é muito fracamente afetado por distorções JT e dá origem a cinco níveis igualmente espaçados. Assim, são observadas transições entre os níveis do estado fundamental e excitado. Dessa forma, concluiu-se que o estado excitado está acima do fundo da faixa de condução (75 meV a 4K), a faixa de absorção $^5T_2 \rightarrow ^5E$ está superposta a fotoionização d^4/d^3 e a luminescência $^5E \rightarrow ^5T_2$ (em 0,82 eV) compete com a autoionização da configuração d^4 e, portanto, não é observada em condições normais. Com aplicação de tensão uniaxial, que traz o estado 5E para dentro da faixa proibida, ou com bombeamento direto da banda de absorção com a linha 1,32 μm do laser YAG:Nd, a luminescência $^5E \rightarrow ^5T_2$ é observada.

Complexos relacionados a Cr: em GaAs:Cr é observada^(91,97) uma emissão luminescente em 0,839 eV. A determinação da estrutura fina da banda levou a conclusão de que o centro responsável estava relacionado com a pequena parte de cromo presente na amostra, tinha simetria C_{3v} e correspondia a configuração $Cr_{Ga}^-(d^4)$. Foi entendido inicialmente como um Cr_{Ga} associado a um defeito intrínseco primeiro vizinho que transferia um elétron para o orbital d do Cr_{Ga} : $Cr_{Ga}^- - X_{As}^+$. Atualmente⁽¹⁵⁸⁻¹⁷¹⁾ supõe-se que o centro responsável pela luminescência seja $[Cr_{Ga}^- - 9_{As}^+]^0(d^4)$, com estado fundamental $^5T_2 (^5E + ^5A_1)$ perturbado pelo campo C_{3v} da vacância de As (9_{As}) na primeira vizinhança. A transição responsável pela luminescência é $^5E \rightarrow ^5T_2$, interna a configuração $[Cr_{Ga}^- - 9_{As}^+]^0(d^4)$, com o estado excitado 5E perturbado fracamente pelo campo C_{3v} .

Um outro conjunto de linhas determinado por *Vanen et al.*^(158,159) e *Kikoin e Fleurov*⁽²¹⁹⁾, foi atribuído a uma transição com transferência de carga do Cr_{Ga} para a ϑ_{As} interna ao complexo:

onde o $[Cr_{Ga}^0 - \vartheta_{As}^0]^0$ relaxado é metaestável.

O desaparecimento da luminescência quando o *nível de Fermi* era próximo à faixa de condução levou *Ge*⁽¹⁶³⁾ a concluir que a transição aceitadora (-/0) do complexo está localizada dentro da faixa proibida.

Foram observados espectros PL associados aos complexos: $Cr_{Ga}-O_{As}$ ⁽¹⁵⁸⁾, $Cr_{Ga}-S_{As}$ ⁽¹⁶³⁾, $Cr_{Ga}-Se_{As}$ ⁽¹⁶¹⁾ e $Cr_{Ga}-Te_{As}$ ^(161,164). Todos os espectros são muito semelhantes ao do $Cr_{Ga}-\vartheta_{As}$, com transições internas (por exemplo $Cr_{Ga}-Te_{As}$, $^5E \rightarrow ^5T_2$ em 0,844 eV) e transições com transferência de carga interna ao aglomerado (por exemplo $Cr_{Ga}-O_{As}$ ⁽¹⁵⁸⁾).

Fujiwara et al.^(167,168) doparam GaAs com Cr e In e junto com o espectro PL da transição $^5E \rightarrow ^5T_2$, determinaram um par de linhas em 0,8645 eV e 0,846 eV que atribuíram ao complexo $Cr_{Ga}-\vartheta_{As}-In_{Ga}$.

A técnica TD-EPR⁽¹⁷⁰⁻¹⁷²⁾ também foi usada intensivamente na caracterização do GaAs:Cr e identifica um centro que chama Cr (II) com estado fundamental 5T_2 e simetria C_{3v} , que propõe ser $Cr_{Ga}^{-} - \vartheta_{As}^{+}$.

5.1.3. Sistema GaAs:Mn

O limite^(91,93) de solubilidade do Mn em GaAs é o mais alto entre os MT e seu nível aceitador ($-/0$) tem a energia mais baixa entre os níveis profundos dos MT. Quando livre o átomo de Mn tem uma configuração $3d^5 4s^2$ e quando introduzido com dopante em GaAs ocupa preferencialmente o sítio do Ga (Mn_{Ga}) e cede 3 elétrons para as ligações químicas. Durante muito tempo persistiu a controvérsia sobre qual seria o estado neutro do Mn_{Ga} . Se o seu comportamento fosse igual ao dos MT ele teria uma configuração $Mn_{Ga}^0 (d^4)$ com estado fundamental de baixo spin 1A_1 e por isso não seria observado por EPR. No entanto, como a energia do aceitador ($-/0$) é localizada em $E_v + 0,11$ eV, ele tenderia a manter a esfera d semipreenchida (d^5) tomando um elétron da faixa de valência e mantendo um buraco ligado delocalizado. Segundo essa hipótese a configuração seria $Mn_{Ga}^0 (d^5 + FV^{-1})$ com spin $5/2$ (6A_1). Também foi observado por EPR o sinal $Mn^-(d^5)$ onde o buraco captura um elétron e estabiliza a configuração d^5 , com configuração de alto spin 6A_1 .

Recentemente *van Gisbergen et al.*⁽¹⁷⁶⁾ observaram um sinal que foi atribuído ao Mn_{Ga} em configuração d^5 .

Vários complexos de Mn foram observados em GaAs por EPR: Mn_{Ga-As} ⁽¹⁸²⁾, $Mn_{Ga-O_{As}}$ ^(179,180), $Mn_{Ga-S_{As}}$ ⁽¹⁷⁷⁾, $Mn_{Ga-Se_{As}}$ ^(177,178), $Mn_{Ga-Mn_{Ga}}$ ⁽¹⁷⁹⁾ e $Mn_{Ga-Li_{I_{Ga}}}$ ⁽¹⁸¹⁾. As referências são ricas em dados EPR para os centros mas não oferecem um modelo para os complexos. *Masterov et al.*⁽¹⁷⁷⁾ também observaram que a dopagem com Mn e Te não representa sinal EPR para o complexo $Mn_{Ga-Te_{As}}$ e acreditam que esse complexo não seja estável termodinamicamente. A observação detalhada dos dados EPR dos complexos $Mn_{Ga-D_{As}}$ mostra uma grande semelhança entre as propriedades eletrônicas dos complexos e leva a acreditar que sejam semelhantes ao Cr_{Ga-As} discutido anteriormente e, portanto, teriam estado fundamental 6A_1 .

5.1.4. Sistema GaAs:Fe

O átomo de Fe isolado tem configuração $3d^6 4s^2$ e quando introduzido no GaAs ocupa preferencialmente o sítio do Ga (Fe_{Ga}), cede três elétrons para as ligações químicas e apresenta configuração eletrônica $Fe_{Ga}^0(d^5)$.

O íon $Fe_{Ga}^0(d^5)$ foi identificado primeiramente por EPR(91,93,98,184) com estado fundamental 6A_1 em simetria Td.

Estudos da atividade elétrica do sistema GaAs:Fe identificaram a transição aceitadora (-/0) em $E_v + 0,51$ eV(91,93,98) e são confirmados por medidas recentes de resistividade(185) e DLTS(186).

O espectro de fotoionização(91,93,98,187,188) é caracterizado por duas bandas de absorção em 0,49 eV e 0,87 eV que são atribuídas às transições aceitadoras envolvendo o íon $Fe_{Ga}^0(d^5)$, a faixa de valência e os estados fundamental (5E) e excitado (5T_2) do íon $Fe_{Ga}^-(d^6)$.

Os espectros OA e PL(93,98,189,199) apresentam uma banda composta de quatro linhas finas centradas em 0,37 eV. Essa banda é identificada como a transição interna $Fe_{Ga}^-(d^6)$ entre os estados fundamental (5E) e excitado (5T_2). Recentemente Leyral *et al.*(189) observaram um conjunto de três linhas centradas em 0,379 eV que atribuíram a um possível complexo envolvendo o Fe. Entretanto, Pressel *et al.*(190) utilizando espectroscopia de alta resolução, atribuíram esse conjunto de linhas à transição interna da configuração $Fe_{Ga}^0(d^5)$ entre estado fundamental (6A_1) e excitado (4T_1).

5.1.5 Sistema GaAs:Co

O átomo do Co quando isolado apresenta configuração $3d^7 4s^2$, introduzido como dopante em GaAs ocupa a posição do Ga (Co_{Ga}), cede três elétrons para as ligações químicas e apresenta uma configuração $Co_{Ga}^0(d^6)$. Porém, somente o íon $Co_{Ga}^-(d^7)$ é identificado por EPR^(91,93,191). Como para o $Mn_{Ga}^{(91)}$ supõe-se que o $Co_{Ga}^0(d^6)$ esteja em um estado fundamental de baixo spin ou seja um $Co_{Ga}^-(d^7)$ associado a um buraco.

Foram observadas várias absorções óticas internas relacionadas ao $Co_{Ga}^-(d^7)$:

$${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_2(F), E = 0,501 \text{ eV} \quad (5.15)$$

$${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(F), E = 0,87 - 1,05 \text{ eV (banda larga)} \quad (5.16)$$

$${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P), E = 1,403 \text{ eV (banda mais intensa)} \quad (5.17)$$

A emissão luminescente da transição ${}^4T_2(F) \rightarrow {}^4A_2(F)$ também foi observada.

A caracterização da atividade elétrica identifica a energia do primeiro estado aceitador (-/0) em $E_v + 0,14 \text{ V}$. Diante disso, o estado ${}^4T_1(P)$ do $Co_{Ga}^-(d^7)$ está na faixa de condução.

Wasik et al.^(192,193) realizaram experimentos de *efeito Hall* e absorção ótica em GaAs:Co sob pressão hidrostática e determinaram que a segunda transição aceitadora (-/-) está em $E_c + 0,11 \text{ eV}$ ($T = 77K$ e pressão ambiente).

O complexo Co-Te é reportado^(194,195) na literatura. *Deveaud et al.*⁽¹⁹⁵⁾ elaboraram experimentos com PL, PLE, OA e EPR em GaAs:Co,Te e determinaram que a primeira transição aceitadora (-/0) estava em $E_v + 0,25 \text{ eV}$ e relacionaram três emissões luminescentes ao centro.

5.1.6. Sistema GaAs:Ni

Quando usado como dopante em GaAs, o Ni ocupa a posição do Ga (Ni_{Ga}), cede três elétrons para as ligações químicas e apresenta configuração $Ni_{Ga}^0(d^7)$. O sinal EPR $Ni_{Ga}^0(d^7)$ foi observado por Kaufmann e Schneider⁽¹⁹⁶⁾. Além disso não são observados sinais EPR para outros estados de carga^(91,93).

Nenhuma evidência direta existe sobre a existência do estado de carga $Ni_{Ga}^-(d^8)$. Entretanto, a caracterização elétrica apresenta um nível em $E_v + 0,2$ eV possivelmente associado ao primeiro aceitador (-/0).

O espectro de absorção ótica mostra uma banda em 0,573 eV e qual é atribuída a uma transição interna do estado $Ni_{Ga}^{-2}(d^9)$ e possivelmente o nível duplo aceitador (--/-) está em $E_c - 0,39$ eV.

Emmen et al.⁽¹⁹⁴⁾ identificaram transições óticas internas (OA e PL) para complexos de Ni em GaAs:

Ni_{Ga}	$Ni_{Ga}-S_{As}$	$Ni_{Ga}-Se_{As}$	$Ni_{Ga}-Te_{As}$
0,572eV	0,549eV	0,546eV	0,542eV
OA	OA, PL	OA, PL	OA, PL

$Ni_{Ga}-Si_{As}$	$Ni_{Ga}-Ge_{As}$	$Ni_{Ga}-Sn_{As}$
0,583eV	0,588eV	0,574eV
OA, PL	OA, PL	OA, PL

Eles interpretaram essas transições como internas a esfera d do $Ni_{Ga}^{-2}(d^9)$. Observaram que o Ni_{Ga} isolado não apresenta espectro de PL, enquanto que os complexos apresentam. Concluem que o campo axial produzido pelo doador (S, Se, Te, Si, Ge e Sn) causa um abaixamento, na faixa proibida, do nível da impureza.

5.1.7. Sistema GaAs:Cu

Cobre é a impureza não intencional mais comum em GaAs. Como um grande coeficiente de difusão térmica, forma uma variedade de complexos e apresenta um grande importância nos processos de compensação de impurezas doadoras rasas. Comparando-se seus espectros de absorção ótica e emissão com os de outros MT, observa-se que esses espectros não apresentam as estruturas finas associadas às transições internas às configurações d características do MT. Portanto, persiste a controvérsia relativa ao caráter eletrônico dos níveis associados ao Cu. Eles podem ser associados ao orbital d desdobrado pelo campo cristalino ou a níveis delocalizados associados às ligações pendentes. Todos os centros relacionados com Cu investigados em compostos III-V exibem baixa simetria⁽⁹¹⁾. Isto sugere que suas estruturas são mais complexas do que as de uma impureza de Cu substitucional isolada.

Medidas da atividade elétrica⁽¹⁹⁷⁻²⁰⁰⁾ do GaAs identificaram dois níveis aceitadores em $E_v + 0,15$ eV e $E_v + 0,45$ eV associados ao Cu. Observou-se^(201,202) também uma emissão luminescente em 1,36 eV que foi relacionada à captura de um elétron da FC ou de um nível doador raso pelo Cu_{Ga}^0 e a transição $(-/0)$ estaria em $E_v + 0,15$ eV. A aplicação de tensão uniaxial levou a conclusão de que o Cu_{Ga}^0 tem simetria menor que Td (D_2 ou D_{2d}). A natureza do nível em $E_v + 0,45$ eV permanece indefinida, podendo ser o segundo aceitador $(--/-)$ do Cu_{Ga} ou o estado aceitador de algum complexo relacionado ao Cu.

Tin *et al.*^(203,204) utilizaram a espectroscopia de transiente fotoinduzido (PITS) e PL e identificaram dois níveis em $E_v + 0,50$ eV e $E_c - 0,59$ eV. O primeiro é associado ao Cu e o segundo a um defeito intrínseco. Como a concentração dos dois níveis é dependente, concluíram que o nível em $E_v + 0,50$ eV é o primeiro aceitador $(-/0)$ do complexo Cu_{Ga-As} .

Experimentos PL^(205,206) mostraram duas linhas finas em 1,4832 eV e 1,5026 eV que são relacionadas às transições internas d dos complexos Cu_{Ga-As} e $As-Cu_{Ga-As}$, respectivamente. Uma terceira linha fina^(215,216) PL em 1,41 eV foi associada a uma transição interna do complexo em simetria Cs.

Gislasson et al.⁽²⁰⁹⁾ doparam GaAs com Cu e Li e observaram uma nova linha em 1,41 eV que foi associada a transição aceitadora (-/0) em $E_v + 0,11$ eV do complexo $Cu_{Ga}-Li_{I_{Ga}}$. Um complexo $Cu_{Ga}-Te_{As}$ é reportado por *Fuller et al.*⁽²¹⁰⁾.

Observa-se na literatura que os íons de MT tendem a formar complexos com outros defeitos (intrínsecos ou impurezas) e que esses complexos devem influir de forma fundamental na dinâmica desses defeitos no cristal. No entanto, pouco se sabe sobre a estrutura eletrônica desses complexos.

Neste trabalho, queremos contribuir na elucidação de algumas propriedades físicas de impurezas complexas relacionadas com íons de MT em GaAs, realizando cálculos de estrutura eletrônica para entender as tendências químicas dos pares que associam MT substituindo o átomo de Gálio com vacâncias de Arsênio. Neste capítulo apresentamos nossos resultados para os cálculos da estrutura eletrônica dos complexos $\varnothing_{Ga}-\varnothing_{As}$, $V_{Ga}-\varnothing_{As}$, $Cr_{Ga}-\varnothing_{As}$, $Mn_{Ga}-\varnothing_{As}$, $Fe_{Ga}-\varnothing_{As}$, $Co_{Ga}-\varnothing_{As}$, $Ni_{Ga}-\varnothing_{As}$ e $Cu_{Ga}-\varnothing_{As}$ em GaAs. O aglomerado perfeito utilizado como referência foi o $26C_{3v}:8-4$ 20% menor, descrito na seção 3.4.

5.2. Estrutura Eletrônica dos Sistemas Complexos $MT_{Ga}-\vartheta_{As}$ em GaAs

No cálculo da estrutura eletrônica dos complexos $MT_{Ga}-\vartheta_{As}$ utilizamos o aglomerado $26C_{3v}:8-4$ 20% menor, descrito na seção 3.4, com o MT substituindo o Ga tipo 3 e com o As tipo 2 ausente ($\vartheta_{As}MT_{Ga}3Ga3As6As6Ga3As3Ga$). A representação esquemática do aglomerado $26C_{3v}/MT_{Ga}-\vartheta_{As}$ é mostrada na figura 5.1.

Figura 5.1 - Representação esquemática do aglomerado $26C_{3v}/MT_{Ga}-\vartheta_{As}$

As posições atômicas são as mesmas do aglomerado $26C_{3v}:8-4$ 20% menor. O raio do MT_{Ga} é $r_{MT_{Ga}} = 2,368 \text{ lua}$ e da ϑ_{As} é $r_{\vartheta_{As}} = 2,2553 \text{ ua}$. Os parâmetros de troca⁽²⁵⁾ utilizados

foram: $\alpha_V = 0,7156$, $\alpha_{Cr} = 0,7135$, $\alpha_{Mn} = 0,7128$, $\alpha_{Fe} = 0,7115$, $\alpha_{Co} = 0,7102$, $\alpha_{Ni} = 0,7090$,
 $\alpha_{Cu} = 0,7070$, $\alpha_W^V = 0,7072$, $\alpha_W^{Cr} = 0,7071$, $\alpha_W^{Mn} = 0,7070$, $\alpha_W^{Fe} = 0,7070$, $\alpha_W^{Co} = 0,7069$,
 $\alpha_W^{Ni} = 0,7069$ e $\alpha_W^{Cu} = 0,7068$.

Os estados $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ dos MT foram considerados de caroço e os estados $3d^m 4s^2$ (com $m = 3, \dots, 9$; do V ao Cu) foram considerados de valência. Na expansão em ondas esféricas utilizamos $\ell = 0, 1, 2$ para o MT, $\ell = 0$ para os átomos tipo 8 e 9 e $\ell = 0, 1$ para os demais átomos. Antes de iniciar a autoconsistência, 42 elétrons foram transferidos para a esfera de *Watson*. O autoestado utilizado como referência foi o orbital $3a_2$ do aglomerado perfeito.

Para analisarmos nossos resultados seria desejável sabermos, primeiro, os resultados dos cálculos da estrutura dos aglomerados $26C_{3V}/9_{Ga-9As}$ (divacância) e $26C_{3V}/Mn_{Ga}$ (Mn_{Ga} em simetria C_{3V}). O aglomerado $26C_{3V}/Mn_{Ga}$ é o aglomerado $26C_{3V}$: 8-4 20% menor com o Ga tipo 3 substituído pelo Mn. O aglomerado $26C_{3V}/9_{Ga-9As}$ é o aglomerado $26C_{3V}$: 8-4 20% menor com os átomos de Ga tipo 3 e de As tipo 2 feitos ausentes. A estrutura eletrônica do aglomerado $26C_{3V}/9_{Ga-9As}$ foi calculada utilizando $r_{9_{Ga}} = 2,3681ua$, $r_{9_{As}} = 2,2553ua$, $\alpha_{Ga} = 0,7069$, $\alpha_{As} = 0,7067^{(25)}$, $\alpha_W = 0,7068$. Na expansão em ondas esféricas utilizamos $\ell = 0$ para as vacâncias e $\ell = 0, 1$ para os demais átomos. No cálculo da estrutura eletrônica do aglomerado $26C_{3V}/Mn_{Ga}$ utilizamos $r_{Mn_{Ga}} = 2,3681ua$, $\alpha_{Mn} = 0,7128^{(25)}$ e $\alpha_W = 0,7070$. Na expansão em ondas esféricas utilizamos $\ell = 0, 1, 2$ para o Mn_{Ga} , $\ell = 0$ para os átomos tipo 8 e 9, e $\ell = 0, 1$ para os demais átomos.

5.2.1. Estrutura Eletrônica dos Aglomerados $26C_{3v}/Mn_{Ga}$, $26C_{3v}/Mn_{Ga-9As}$ e $26C_{3v}/Cu_{Ga-9As}$

Vamos comparar, a seguir, os resultados dos aglomerados $17Td/Mn_{Ga}^{(213)}$ e $26C_{3v}/Mn_{Ga}$ para demonstrar que o aglomerado $26C_{3v}:8-4$ 20% menor é utilizável na simulação dos sistemas GaAs: MT_{Ga-9As} .

Nas figuras 5.2. (a) e (b) apresentamos os espectros de energia autoconsistente dos aglomerados $17Td/Mn_{Ga}^{(213)}$ e $26C_{3v}/Mn_{Ga}$, respectivamente, os quais simulam a impureza do Mn substituindo um átomo de Ga. O espectro do aglomerado $17Td/Mn_{Ga}$ foi normalizado de acordo com a largura da faixa proibida calculada para o aglomerado $26C_{3v}:8-4$ 20% menor (igual a 0,97eV). Esta normalização foi feita utilizando-se a largura da faixa proibida do aglomerado $17Td/Ga$ ($1Ga4As12Ga$) igual a 1,917eV⁽³⁵⁾ e a do aglomerado $17Td/As$ ($1As4Ga12As$) igual a 1,170eV⁽³⁵⁾. Na tabela 5.1 apresentamos as energias orbitais, as distribuições de carga normalizadas a um elétron, nas várias regiões do aglomerado $26C_{3v}/Mn_{Ga}$, e a carga total para cada esfera atômica e para a região interatômica.

Figura 5.2 - Espectros de energia autoconsistente dos aglomerados: (a) $17Td/Mn_{Ga}^{(213)}$, (b) $26C_{3V}/Mn_{Ga}$, (c) $26C_{3V}/Mn_{Ga}^{-}V_{As}$ e (d) $17Td/V_{As}^{(35)}$. Os números entre parênteses são a distribuição de carga na esfera do Mn_{Ga} e os pontos indicam a ocupação do orbital localizado na faixa proibida. Os espectros (a) e (d) foram normalizados de acordo com a largura da faixa proibida do aglomerado $26C_{3V}$: 8-4 20% menor.

Podemos observar na figura 5.2 (a) que o espectro do aglomerado $17Td/Mn_{Ga}^{(213)}$ apresenta orbitais $e^4t_2^0$, nas faixas proibida e de condução, devidos ao desdobramento do orbital d^4 ($d = e+t_2$) do Mn pelo campo Td e pouco misturados com os orbitais do aglomerado. Esse desdobramento é da ordem de 0,5eV. Na faixa de valência, os orbitais e , a_1 e t_2 são devidos aos orbitais atômicos 3d e 4s do Mn desdobrados pelo campo Td ($d = e+t_2$ e $s = a_1$) (o desdobramento é da ordem de 0,1eV) e hibridizados com os orbitais s e p dos átomos hospedeiros do aglomerado. Esse comportamento é o esperado pelas observações experimentais de níveis de MT em GaAs⁽⁹¹⁾.

Calculamos a estrutura eletrônica do aglomerado $26C_{3v}/Mn_{Ga}$ para verificar se o aglomerado utilizado descrevia coerentemente as características gerais do centro. Podemos verificar, comparando as figuras 5.2 (a) e (b) e observando a tabela 5.1, que o espectro de energia do aglomerado $26C_{3v}/Mn_{Ga}$ apresenta os orbitais $e^4a_1^0$ na faixa proibida e o orbital e^0 na faixa de condução, resultantes do desdobramento, pelo campo C_{3v} do orbital d^4 ($d = 2e+a_1$) do Mn, que é de 1,03eV, maior que o observado no aglomerado $17Td/Mn_{Ga}$. Esses orbitais apresentam concentrações significativas de carga na esfera do Mn e se misturam mais com os orbitais de valência do cristal do que no aglomerado $17Td/Mn_{Ga}$. Na faixa de valência existem orbitais de simetrias a_1 e e com concentrações significativas de carga no Mn, que são devidos aos orbitais t_2 , a_1 e e (em simetria Td) desdobrados pelo campo C_{3v} (~1,625eV) e que demonstram a interação com os orbitais s e p dos átomos hospedeiros do aglomerado. O aparecimento de mais orbitais com grande concentração de carga na esfera do Mn, em comparação com o aglomerado em simetria Td, é devido ao abaixamento da simetria do aglomerado, o qual permite maior interação entre a impureza e o cristal.

Apesar das significativas diferenças entre os aglomerados (como por exemplo, nas distribuições de carga na esfera do Mn e nas posições energéticas dos orbitais dentro da faixa proibida) entendemos, que o aglomerado $26C_{3v}/Mn_{Ga}$ descreve de maneira satisfatória o defeito Mn_{Ga} visto que suas estruturas eletrônicas, no geral, são muito semelhantes e o aglomerado $26C_{3v}$:8-4 20% menor pode ser utilizado para simular os sistemas GaAs: MT_{Ga-9As} através dos aglomerados $26C_{3v}/MT_{Ga-9As}$ (MT = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni e Cu) que analisaremos nos próximos itens.

Tabela 5.1 - Energias orbitais, distribuições de carga normalizadas a um elétron e distribuição de carga total, em elétrons, para o aglomerado $26C_{3v}/Mn_{Ga}$

Sim.(ocup.)	E(eV)	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	Q7	Q8	Q9	QI
1a ₁ (2)	-13,68	0,71	0,01	0,12	-	-	-	-	-	0,16
2a ₁ (2)	-11,17	-	0,02	-	0,81	-	0,02	-	0,01	0,15
3a ₁ (2)	-10,10	0,06	-	0,23	-	0,53	0,01	-	-	0,17
4a ₁ (2)	-7,28	0,07	0,01	0,43	-	0,30	0,01	0,02	-	0,16
5a ₁ (2)	-2,87	0,46	0,21	0,10	-	0,03	-	-	-	0,20
6a ₁ (2)	-1,56	-	0,21	0,02	0,41	0,01	0,13	-	-	0,22
7a ₁ (2)	-1,10	0,01	0,02	0,41	0,02	0,11	-	0,12	-	0,32
8a ₁ (2)	-0,39	0,03	0,15	0,01	0,31	0,07	0,21	-	-	0,22
9a ₁ (0)	0,83	0,04	0,31	0,06	0,15	0,14	0,11	-	-	0,19
1a ₂ (2)	-9,18	-	-	0,02	-	0,82	0,01	-	-	0,15
2a ₂ (2)	-1,43	-	-	0,03	0,29	0,07	0,39	-	-	0,23
3a ₂ (2)	-0,19	-	-	0,32	0,09	0,33	0,03	-	-	0,24
4a ₂ (0)	1,67	-	-	0,03	0,22	0,35	0,17	-	-	0,23
1e(4)	-11,10	-	0,02	-	0,81	-	0,01	-	0,01	0,14
2e(4)	-10,35	0,02	-	0,37	-	0,43	-	0,01	-	0,18
3e(4)	-9,21	-	-	0,02	-	0,81	0,01	-	-	0,15
4e(4)	-7,75	0,05	-	0,37	-	0,40	0,01	0,01	-	0,16
5e(4)	-2,86	0,36	0,02	0,30	-	0,02	0,01	0,04	-	0,25
6e(4)	-1,73	-	0,37	0,01	0,32	0,01	0,12	-	-	0,17
7e(4)	-1,55	-	0,07	0,02	0,32	0,04	0,32	-	-	0,23
8e(4)	-0,61	-	0,11	0,18	0,11	0,22	0,16	-	-	0,22
9e(4)	-0,49	0,01	0,34	0,22	0,06	0,08	0,04	0,05	-	0,21
10e(4)	-0,11	0,04	0,34	0,25	0,03	0,08	0,03	0,04	-	0,19
11e(4)	0,26	0,01	0,22	0,15	0,13	0,17	0,14	-	-	0,18
12e(0)	1,27	0,01	0,12	0,01	0,35	0,16	0,13	-	-	0,22
Carga Total = 781,0		32,6	25,1	31,6	31,7	30,2	28,8	27,7	28,0	12,7

Para melhor interpretarmos nossos resultados, vamos utilizar os cálculos da estrutura eletrônica do aglomerado $17Td/\vartheta_{As}^{(35)}$, onde o átomo de As central é feito ausente (ϑ_{As} - vacância de As, $\vartheta_{As}4Ga12As$).

Nas figuras 5.2 (c) e (d) apresentamos os espectros de energia autoconsistente dos aglomerados $26C_{3v}/Mn_{Ga}-\vartheta_{As}$ e $17Td/\vartheta_{As}^{(35)}$, respectivamente. O espectro do aglomerado $17Td/\vartheta_{As}^{(35)}$ está normalizado de acordo com a largura da faixa proibida calculada para o aglomerado: $26C_{3v}/8-4$ 20% menor e utilizando o procedimento descrito anteriormente (seção 5.2.1). Na tabela 5.2 apresentamos as energias orbitais, as distribuições de carga normalizadas a um elétron, nas várias regiões do aglomerado $26C_{3v}/Mn_{Ga}-\vartheta_{As}$, e a carga total para cada esfera atômica e para a região interatômica.

Como podemos observar, a ϑ_{As} (figura 5.2(d)) apresenta orbitais na faixa proibida denotados por a_{1v} e t_{2v} . Esses orbitais têm origem nos orbitais pendentes nos 4Ga primeiros vizinhos da vacância (*DBH* - "Dangling Bonds Híbridos") que estão hibridizados e resultam nos orbitais a_{1v} e t_{2v} . Quando removemos o As central, 4 ligações são rompidas (8 elétrons) e apenas 5 elétrons de valência são removidos do sistema. Os 3 elétrons restantes vão se situar nos orbitais $t_{2v}a_{1v}$ (*DBH*) que definem o caráter doador da vacância de As ($a_{1v}^2 t_{2v}^1$).

Podemos analisar a formação dos orbitais moleculares no complexo $Mn_{Ga}-\vartheta_{As}$ a partir dos orbitais das impurezas isoladas de Mn_{Ga} e ϑ_{As} . Os orbitais $e^4 a_1^1$ do aglomerado $26C_{3v}/Mn_{Ga}-\vartheta_{As}$ apresentam uma grande concentração de carga na esfera do Mn, enquanto que o orbital e_v tem sua "carga" distribuída entre os átomos do aglomerado. Na faixa de valência notamos o desaparecimento de um orbital a_1 , existente no aglomerado $26C_{3v}/Mn_{Ga}$, que era devido a ligação entre Mn e As centrais (ligação 2-3). Como esta ligação foi rompida quando introduzimos a ϑ_{As} como primeiro vizinho, o orbital desapareceu. Os outros orbitais na faixa de valência mostram uma hibridização mais definida, com maior mistura dos orbitais de simetria e (oriundos do MT). O defeito $Mn_{Ga}-\vartheta_{As}$ pode ser entendido como um defeito do tipo doador-aceitador. O Mn cede três elétrons para as ligações covalentes do Mn_{Ga} e introduz um orbital $d^4(e^4 t_2^0)$ na faixa proibida. A ϑ_{As} , no primeiro vizinho do Mn_{Ga} , reduz a simetria local para C_{3v} ($e^4 t_2^0 = e^4 a_1^0 e^0$), introduz, na faixa

proibida, os orbitais DBH ("Dangling Bonds Híbridos") $a_{1v}^2 t_{2v}^1$ ($a_{1v}^2 e_v^1 a_{1v}^0$, em simetria C_{3v}), onde o orbital t_{2v} está localizado próximo do fundo da faixa de condução (doador) e um elétron é transferido do orbital t_{2v} da ϑ_{As} para o orbital a_1 do Mn_{Ga} . Portanto, a configuração eletrônica final é $e^4 a_1^1 e^0$. Devido à transferência de carga do orbital e (da ϑ_{As}) para o a_1 (do Mn_{Ga}) o complexo será descrito como $(Mn_{Ga} - \vartheta_{As}^+)^0 (d^5)$ para mostrar que houve transferência de carga interna ao complexo neutro. A estrutura eletrônica do complexo $(Mn_{Ga} - \vartheta_{As}^+)^0 (d^5)$ será semelhante à do íon $Mn(d^5)$ sob ação de um campo C_{3v} devido à vacância e de um campo coulombiano atrativo devido a existência de regiões com excesso e falta de carga no aglomerado. No entanto, se observarmos (na tabela 5.2), a distribuição de carga total veremos que a carga na esfera Mn_{Ga} (tipo 3) não se alterou (~25 elétrons). O elétron transferido para o orbital a_1 do Mn_{Ga} se distribuiu por todo o aglomerado, reduzindo a atração coulombiana que seria esperada caso toda a carga do elétron estivesse situada na esfera do Mn_{Ga} . Apesar, portanto, da notação $(Mn_{Ga} - \vartheta_{As}^+)$ estar incorreta, sob este ponto de vista, ela será usada em nosso trabalho visto que as propriedades elétricas, magnéticas e óticas do centro são idênticas às de um centro Mn_{Ga} , em simetria trigonal. O caráter d dos orbitais $e^4 a_1^1 e^0$ é reforçado pelo rompimento de uma das ligações do Mn com os As primeiros vizinhos e dois orbitais, e_v e a_{1v} , tipo DBH e devidos a vacância, localizam-se próximo a eles. Os orbitais e_v e a_{1v} da vacância também sofrem a ação do campo atrativo. Desse modo, o aglomerado $26C_{3v}/Mn_{Ga}-\vartheta_{As}$ apresenta níveis de energia na faixa proibida que podem ser descritos como orbitais relacionados ao orbital 3d do MT e, portanto, as propriedades elétricas, magnéticas e óticas deste centro serão típicas de um MT. O centro $Mn_{Ga}-\vartheta_{As}$ deve apresentar configuração de alto-spin e o papel da ϑ_{As} no complexo é fazer com que o centro, em estado de carga neutro, apresenta características semelhantes às de um centro Mn_{Ga} , isolado, em estado de carga negativo e simetria trigonal.

Tabela 5.2 - Energias orbitais, distribuições de carga normalizadas a um elétron e distribuição de carga total, em elétrons, para o aglomerado $26C_{3v}/Mn_{Ga}^{-9}As$

Sim.(ocup.)	E(eV)	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	Q7	Q8	Q9	Q1
1a ₁ (2)	-11,18	-	0,02	-	0,80	-	0,02	-	0,01	0,15
2a ₁ (2)	-10,40	0,01	-	0,33	0,01	0,47	-	0,01	-	0,18
3a ₁ (2)	-7,70	0,02	-	0,41	-	0,38	0,01	0,02	-	0,17
4a ₁ (2)	-1,73	0,26	0,06	0,31	0,01	0,02	0,02	0,05	-	0,27
5a ₁ (2)	-1,51	-	0,12	0,03	0,40	0,02	0,17	0,01	-	0,25
6a ₁ (2)	-0,94	0,05	0,01	0,37	0,04	0,17	-	0,07	-	0,29
7a ₁ (2)	-0,50	-	0,36	0,01	0,26	0,06	0,14	-	-	0,17
8a ₁ (1)	0,60	0,02	0,44	0,07	0,11	0,08	0,11	-	-	0,17
9a ₁ (0)	1,31	0,01	0,05	0,01	0,44	0,15	0,11	-	-	0,23
1a ₂ (2)	-9,29	-	-	0,02	-	0,82	0,01	-	-	0,15
2a ₂ (2)	-1,51	-	-	0,03	0,28	0,07	0,39	-	-	0,23
3a ₂ (2)	-0,19	-	-	0,31	0,09	0,34	0,03	-	-	0,24
4a ₂ (0)	1,59	-	-	0,03	0,22	0,36	0,16	-	-	0,23
1e(4)	-11,10	-	0,01	-	0,82	-	0,02	-	0,01	0,14
2e(4)	-10,35	-	-	0,30	-	0,51	0,01	0,01	-	0,17
3e(4)	-9,32	-	-	0,02	-	0,82	0,01	-	-	0,15
4e(0)	-7,43	0,01	-	0,48	-	0,32	0,01	0,02	-	0,16
5e(4)	-1,66	-	0,10	0,01	0,32	0,04	0,32	-	-	0,22
6e(4)	-1,56	-	0,21	0,02	0,33	0,04	0,21	-	-	0,20
7e(4)	-0,79	0,01	-	0,46	-	0,05	-	0,14	-	0,33
8e(4)	-0,57	-	0,12	0,17	0,14	0,22	0,13	-	-	0,22
9e(4)	-0,20	-	0,32	0,12	0,17	0,14	0,06	-	-	0,19
10e(4)	0,42	-	0,57	0,07	0,02	0,11	0,12	-	-	0,12
11e(0)	0,93	0,02	-	0,23	0,24	0,21	0,07	-	-	0,24
Carga Total = 748,0		0,80	24,9	31,3	31,7	30,3	28,8	27,7	28,0	11,9

Compararemos, agora, os complexos $26C_{3v}/9_{Ga-9As}$ e $26C_{3v}/Cu_{Ga-9As}$ como forma de construir um modelo para o sistema $GaAs:Cu_{Ga-9As}$.

Apresentaremos, a seguir, nossos resultados da divacância que serão úteis na construção do modelo para o sistema $GaAs:Cu_{Ga-9As}$. Na figura 5.3 (a) é mostrado espectro de energia autoconsistente da divacância (9_{Ga-9As}). Na tabela 5.3 apresentamos as energias orbitais, as distribuições de carga normalizadas a um elétron, nas várias regiões do aglomerado $26C_{3v}/(9_{Ga-9As})$, e a carga total para cada esfera atômica e para a região interatômica.

Comparando os resultados do aglomerado $26C_{3v}/9_{Ga-9As}$ com os resultados do aglomerado $26C_{3v}:8-4$ 20 % menor, constatamos o desaparecimento de um orbital a_1 , característico da ligação entre um átomo de As tipo 2 e um átomo de Ga tipo 3, que foi rompida quando esses átomos foram feitos ausentes.

No aglomerado $26C_{3v}/9_{Ga-9As}$ a ausência dos átomos de As e Ga (tipos 2 e 3) dá origem a ligações pendentes no 3 átomos de Ga, vizinhos da 9_{As} , e nos 3 átomos de As, vizinhos da 9_{Ga} . Essas ligações pendentes se hibridizam (*DBH - "Dangling Bonds Híbridos"*) e dão origem aos orbitais $a_{1v}a_{1v}e_{1v}a_{1v}e_{1v}a_{1v}$ (em simetria T_d eram $a_{1v}t_{2v}a_{1v}t_{2v}$), em simetria trigonal. Nesse centro, foram removidos 8 elétrons de valência (5 elétrons do As e 3 elétrons do Ga) e rompidas 7 ligações covalentes (14 elétrons); os 6 elétrons restantes ocupam os orbitais DBH, resultando na configuração $a_{1v}^2 a_{1v}^2 e_{1v}^2 a_{1v}^0 e_{1v}^0 a_{1v}^0$ (figura 5.3 (a), os orbitais a_{1v} , totalmente ocupados e na faixa de valência, não são mostrados). Como podemos observar os dois buracos do complexo têm energias que estão situadas na faixa de valência. Nossos resultados indicam que o centro seria estável em simetria C_{3v} e estado de carga duplamente negativo.

Figura 5.3 - Espectros de energia autoconsistente dos aglomerados: (a) $26C_{3v}/Ga-As$ e (b) $26C_{3v}/CuGa-As$. Os números entre parênteses são a distribuição de carga na esfera do Cu_{Ga} e os pontos indicam a ocupação do orbital localizado nas faixas proibida e de valência.

Uma maneira alternativa de descrever o centro é essa onde uma ϑ_{Ga} (aceitadora - $a_{1v}^2 t_{2v}^3 a_{1v}^0$) se associa a uma ϑ_{As} (doadora - $a_{1v}^2 t_{2v}^1$), primeiro vizinho, reduzindo a simetria local para C_{3v} e desdobrando os orbitais t_{2v} em a_{1v} e e_v . A ϑ_{As} cede 1 elétron para a ϑ_{Ga} e o centro comporta-se como uma ϑ_{As}^+ em estado de carga positivo e uma ϑ_{Ga}^- em estado de carga negativo, em simetria trigonal e sob a ação de um pequeno campo coulombiano atrativo devido à transferência de carga entre sítios. Como os orbitais em questão são extensos, a carga transferida distribuiu-se por

uma região grande do cristal (não é localizada), diminuindo o campo coulombiano atrativo que seria esperado caso toda a carga estivesse localizada nos sítios das vacâncias na associação entre vacâncias, dois elétrons são retirados devido a ausência da ligação Ga-As. A notação $(\mathfrak{V}_{Ga}^- - \mathfrak{V}_{As}^+)$ será utilizada, apesar de incorreta, visto que o centro tem propriedades elétricas, magnéticas e óticas típicas de uma vacância de Ga ionizada, $\mathfrak{V}_{Ga}^-$, em simetria C_{3v} .

Sob o ponto de vista da simetria, podemos estimar (usando teoria de grupos) que o estado fundamental do estado de carga duplamente negativo $(\mathfrak{V}_{Ga} - \mathfrak{V}_{As})^{--}$ é 1A_1 e é estável em simetria C_{3v} . Com a adição de dois elétrons ao orbital e_v , esse orbital passaria, provavelmente, a se localizar na faixa proibida e poderia, então se comportar como um nível aceitador ou doador. O Estado de carga $(\mathfrak{V}_{Ga} - \mathfrak{V}_{As})^-$ tem estado fundamental 2E e não deve ser estável em simetria C_{3v} . Finalmente, o estado de carga neutro, $(\mathfrak{V}_{Ga} - \mathfrak{V}_{As})^0$, tem estado fundamental 3A_2 , estável em simetria C_{3v} .

À $\mathfrak{V}_{Ga} - \mathfrak{V}_{As}$ tem sido atribuídos⁽²¹⁴⁾ os níveis em $E_C - 0,42\text{eV}$ e $E_C - 0,35\text{eV}$ ⁽²²⁶⁾, entretanto, tais atribuições são meramente especulativas e, segundo nosso ponto de vista, não devem corresponder à realidade. Devido ao caráter delocalizado dos orbitais ativos e ao fato da $\mathfrak{V}_{Ga} - \mathfrak{V}_{As}$ corresponder a uma $\mathfrak{V}_{Ga}^-$, perturbada pelas interações com a vizinhança, as energias das transições ionização da $\mathfrak{V}_{Ga} - \mathfrak{V}_{As}$ devem ser próximas e inferiores às da $\mathfrak{V}_{Ga}$ ($\sim E_v + 0,1 \pm 0,1$)⁽²¹⁴⁾. Não existe identificação dos estados fundamentais da $\mathfrak{V}_{Ga} - \mathfrak{V}_{As}$, nossos cálculos são inéticos e pioneiros e, portanto, não temos com o que compará-los.

Tabela 5.3 - Energias orbitais, distribuições de carga normalizadas a um elétron e distribuição de carga total, em elétrons, para o aglomerado $26C_{3V}/9_{Ga-9As}$

Sim.(ocup.)	E(eV)	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	Q7	Q8	Q9	QI
1a ₁ (2)	-11,52	-	0,02	-	0,80	0,01	0,02	-	0,01	0,14
2a ₁ (2)	-10,80	-	-	0,15	0,01	0,67	0,01	0,01	-	0,15
3a ₁ (2)	-8,54	-	-	0,17	-	0,10	-	0,57	-	0,15
4a ₁ (2)	-6,57	0,03	-	0,45	-	0,11	-	0,26	-	0,15
5a ₁ (2)	-2,11	-	0,19	0,13	0,33	0,02	0,11	-	-	0,22
6a ₁ (2)	-1,45	0,10	0,11	0,18	0,22	0,04	0,08	-	0,04	0,23
7a ₁ (2)	-0,53	0,21	0,01	0,21	0,17	0,11	0,02	0,01	0,04	0,23
8a ₁ (0)	0,33	0,01	0,01	0,04	0,27	0,22	0,14	0,01	0,06	0,23
1a ₂ (2)	-10,30	-	-	0,02	-	0,83	0,01	-	-	0,14
2a ₂ (2)	-2,11	-	-	0,01	0,23	0,08	0,47	-	-	0,21
3a ₂ (2)	-0,19	-	-	0,22	0,10	0,41	0,04	-	-	0,23
4a ₂ (0)	1,03	-	-	0,04	0,22	0,41	0,11	-	-	0,22
1e(4)	-11,42	-	0,01	-	0,82	-	0,02	0,01	0,01	0,14
2e(4)	-10,74	-	-	0,13	-	0,70	0,01	-	-	0,15
3e(4)	-10,28	-	-	0,02	-	0,83	0,01	-	-	0,14
4e(0)	-8,48	-	-	0,15	-	0,07	-	0,63	-	0,15
5e(4)	-6,19	0,01	-	0,53	-	0,10	0,01	0,22	-	0,14
6e(4)	-2,16	-	-	0,01	0,25	0,07	0,46	-	-	0,22
7e(4)	-1,69	-	-	0,02	0,21	0,12	0,42	-	0,02	0,22
8e(4)	-0,27	-	0,01	0,12	0,33	0,22	0,01	-	0,08	0,23
9e(2)	-0,20	-	0,03	0,09	0,44	0,16	0,02	-	0,03	0,23
10e(0)	0,59	-	-	0,06	0,32	0,27	0,11	-	0,01	0,22
Carga Total = 725,0		0,7	0,8	30,1	31,7	30,2	28,9	29,7	28,1	9,7

Na figura 5.3 (b) apresentamos o espectro de energia autoconsistente do aglomerado $26C_{3V}/Cu_{Ga-9As}$. Na tabela 5.4 apresentamos as energias orbitais, as distribuições de carga normalizadas a um elétron, nas várias regiões do aglomerado $26C_{3V}/Cu_{Ga-9As}$, e a carga total para cada esfera atômica e para a região interatômica.

Comparando as figuras 5.3 (a) e (b) e as tabelas 5.3 e 5.4 verificamos uma forte semelhança entre os resultados dos aglomerados $26C_{3v}/\mathfrak{G}_{Ga-As}$ e $26C_{3v}/Cu_{Ga-As}$. Podemos, então entender o complexo relacionado ao Cu como a interação entre o Cu_{Ga} e a $\mathfrak{G}_{Ga-As}$. Os orbitais atômicos 3d e 4s do Cu_{Ga} misturam-se muito pouco com os orbitais moleculares s e p do cristal. O orbital 3d desdobra-se ($\sim 0,35\text{eV}$) pelo campo C_{3v} em orbitais $e^4a_1^2e^4$, que podem ser interpretados como que sendo adicionados ao espectro do $26C_{3v}/\mathfrak{G}_{Ga-As}$, situam-se no fundo da faixa de valência e têm forte caráter atômico. O orbital 4s interage fracamente com os orbitais s e p do aglomerado e gera um orbital a_1 (com 48% de carga no Cu), ligante, na faixa de valência e um orbital a_1^0 , antiligante, na faixa de condução (não mostrado) - figura 5.3 (b).

Como ao espectro do aglomerado $26C_{3v}/\mathfrak{G}_{Ga-As}$ são adicionados os orbitais $e^4a_1^2e^4$ pela introdução do Cu e como 11 elétrons ($3d^{10}4s^1$) devem ser adicionados ao espectro, o orbital e_v^2 da $\mathfrak{G}_{Ga-As}$ recebe um elétron adicional e fica e_v^3 . A pequena hibridização entre o Cu_{Ga} e o $\mathfrak{G}_{Ga-As}$ cria um campo repulsivo que faz com que os orbitais $e_v^3a_{1v}^0$ situem-se na metade superior da faixa proibida e que o centro comporte-se como um doador. O complexo Cu_{Ga-As} é descrito como $[Cu_{Ga}^+ / (\mathfrak{G}_{Ga-As})^-]^0$, com os orbitais característicos $e_v^3a_{1v}^0$ devidos aos DBH da $(\mathfrak{G}_{Ga-As})^-$ e com caráter p típico. Como o orbital e_v^3 é bastante delocalizado, o elétron transferido é distribuído por todo o cristal, diminuindo a atração coulombiana, esperada, entre os sítios. Aqui a carga transferida ocupa um orbital característico da $\mathfrak{G}_{Ga}$, que na divacância neutra $(\mathfrak{G}_{Ga}^- - \mathfrak{G}_{As}^+)^0$ já estava ionizado, dessa forma, a $\mathfrak{G}_{Ga}$ fica duas vezes ionizada ($\mathfrak{G}_{Ga}^{--}$) e o centro pode ser entendido como uma $\mathfrak{G}_{Ga}^{--}$, em simetria C_{3v} , e com suas energias perturbadas pela pequena atração coulombiana entre os sítios e pela fraca interação covalente dos orbitais s e d do Cu_{Ga} com os orbitais s e p dos átomos do cristal hospedeiro. O Cu_{Ga} também fornece o elétron adicional para o sistema $\mathfrak{G}_{Ga-As}$. Enfim, as propriedades físicas do centro são como as de uma $\mathfrak{G}_{Ga}^{--}$, duplamente negativa, em simetria trigonal. O complexo Cu_{Ga-As} deve apresentar caráter doador, com as transições ionização na metade superior da faixa proibida, portanto, superiores às da $(\mathfrak{G}_{Ga-As})^-$.

Desse modo, todas as propriedades elétricas, magnéticas e óticas associadas ao centro $Cu_{Ga}-\mathcal{G}_{As}$ estão relacionadas com orbitais delocalizados, característicos de ligações pendentes (DBH) e não a orbitais do tipo d de MT. O complexo $26C_{3v}/Cu_{Ga}-\mathcal{G}_{As}$ tem um comportamento tal que os orbitais $e_v^3a_{1v}^0$, na faixa proibida, são DBH e no fundo da faixa de valência aparecem dois orbitais de simetria e e um orbital de simetria a_1 devidos ao desdobramento do orbital d^{10} do Cu_{Ga} e que apresentam uma fraca interação com os átomos do aglomerado, como no caso da impureza isolado de Cu_{Ga} em GaAs⁽²⁶⁾.

Tabela 5.4 - Energias orbitais, distribuições de carga normalizadas a um elétron e distribuição de carga total, em elétrons, para o aglomerado $26C_{3v}/Cu_{Ga^{-9}As}$

Sim.(ocup.)	E(eV)	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	Q7	Q8	Q9	QI
1a ₁ (2)	-12,90	-	0,82	-	0,15	-	-	-	-	0,04
2a ₁ (2)	12,057	-	0,20	-	0,65	-	0,02	-	-	0,12
3a ₁ (2)	-10,28	0,01	-	0,33	-	0,48	-	0,01	-	0,18
4a ₁ (2)	-7,57	0,02	-	0,42	-	0,36	0,01	0,02	-	0,17
5a ₁ (2)	-4,90	0,02	0,48	-	0,25	-	0,02	-	-	0,22
6a ₁ (2)	-1,81	0,21	0,03	0,20	0,11	0,04	0,11	0,03	-	0,27
7a ₁ (2)	-1,03	0,01	0,01	0,27	0,12	0,07	0,13	0,09	-	0,29
8a ₁ (2)	-0,60	0,09	0,01	0,25	0,17	0,15	0,07	0,02	-	0,25
9a ₁ (0)	0,67	0,01	0,03	0,01	0,29	0,17	0,25	-	-	0,24
1a ₂ (2)	-9,21	-	-	0,02	-	0,82	0,01	-	-	0,15
2a ₂ (2)	-2,03	-	-	0,01	0,36	0,04	0,37	-	-	0,22
3a ₂ (2)	-0,19	-	-	0,29	0,08	0,35	0,04	-	-	0,24
4a ₂ (0)	1,32	-	-	0,06	0,19	0,32	0,21	-	-	0,22
1e(4)	-13,11	-	0,76	-	0,19	-	-	-	-	0,05
2e(4)	-12,74	-	0,99	-	-	-	-	-	-	0,01
3e(4)	-10,13	-	-	0,29	-	0,52	0,01	0,01	-	0,17
4e(4)	-9,23	-	-	0,02	-	0,81	0,01	-	-	0,15
5e(4)	-7,28	0,01	-	0,49	-	0,31	0,01	0,02	-	0,16
6e(4)	-2,18	-	0,02	0,01	0,39	0,03	0,32	-	-	0,24
7e(4)	-1,71	-	0,06	0,01	0,42	0,04	0,26	-	-	0,22
8e(4)	-0,72	-	0,05	0,10	0,37	0,11	0,12	0,01	-	0,24
9e(4)	-0,61	0,01	-	0,44	0,03	0,06	0,01	0,13	-	0,32
10e(4)	-0,16	-	-	0,23	0,24	0,25	0,02	-	-	0,25
11e(3)	0,69	0,01	-	0,14	0,25	0,22	0,15	-	-	0,23
12e(0)	1,13	-	-	0,06	0,23	0,25	0,23	-	-	0,22
Carga Total = 752,0		0,9	28,6	31,3	31,7	30,3	28,8	27,7	27,9	12,3

5.2.2. Tendências Químicas para os Sistemas GaAs: MT_{Ga-9As} com $MT = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ e Cu

Como podemos observar, os dois complexos analisados até o momento apresentam características bastante diferentes. Enquanto o complexo Mn_{Ga-9As} apresenta níveis na faixa proibida relacionados com o orbital d do metal de transição, o complexo Cu_{Ga-9As} apresenta níveis na faixa proibida que são do tipo DBH, relacionados com a divacância 9_{Ga-9As} . Desse modo, calculamos a estrutura eletrônica dos complexos MT_{Ga-9As} , onde MT são os metais de transição do V ao Cu, na tabela periódica. Os resultados dos espectros de energia autoconsistente dos aglomerados $26C_{3V}/MT_{Ga-9As}$, com $MT = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ e Cu são apresentados nas figuras 5.4 (a)-(g). As energias orbitais, as distribuições de carga normalizadas a um elétron, nas várias regiões e a carga total para cada esfera atômica e para a região interatômica são apresentadas na tabela 5.5 para o complexo V_{Ga-9As} ; na tabela 5.6 para o complexo Cr_{Ga-9As} ; na tabela 5.7 para o complexo Fe_{Ga-9As} ; na tabela 5.8 para o complexo Co_{Ga-9As} e na tabela 5.9 para o complexo Ni_{Ga-9As} .

Figura 5.4 - Espectros de energia autoconsistentes dos aglomerados: (a) $26C_{3V}V_{Ga}^{-9}As$ (b) $26C_{3V}Cr_{Ga}^{-9}As$ (c) $26C_{3V}Mn_{Ga}^{-9}As$ (d) $26C_{3V}Fe_{Ga}^{-9}As$ (e) $26C_{3V}Co_{Ga}^{-9}As$ (f) $26C_{3V}Ni_{Ga}^{-9}As$ e (g) $26C_{3V}Cu_{Ga}^{-9}As$. Os números entre parênteses são a distribuição de carga na esfera do MT e os pontos indicam a ocupação do orbital localizado na faixa proibida.

Tabela 5.5 - Energias orbitais, distribuições de carga normalizadas a um elétron e distribuição de carga total, em elétrons, para o aglomerado $26C_{3v}/V_{Ga-9As}$

Sim.(ocup.)	E(eV)	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	Q7	Q8	Q9	Q1
1a ₁ (2)	-11,04	-	0,01	-	0,80	-	0,02	-	0,01	0,15
2a ₁ (2)	-10,40	0,01	-	0,34	0,01	0,46	-	0,01	-	0,18
3a ₁ (2)	-7,72	0,02	-	0,40	-	0,38	0,01	0,02	-	0,17
4a ₁ (2)	-1,78	0,27	0,04	0,32	0,01	0,02	0,02	0,05	-	0,27
5a ₁ (2)	-1,26	-	0,06	0,10	0,30	0,05	0,20	0,03	-	0,26
6a ₁ (2)	-0,91	0,05	0,02	0,31	0,11	0,16	0,02	0,05	-	0,28
7a ₁ (2)	-0,30	0,01	0,30	-	0,32	0,06	0,12	-	-	0,19
8a ₁ (0)	1,00	0,02	0,34	0,05	0,14	0,13	0,13	-	-	0,20
9a ₁ (0)	1,48	0,03	0,19	0,03	0,41	0,09	0,05	-	-	0,20
1a ₂ (2)	-9,27	-	-	0,02	-	0,82	0,01	-	-	0,15
2a ₂ (2)	-1,47	-	-	0,03	0,27	0,08	0,40	-	-	0,23
3a ₂ (2)	-0,19	-	-	0,31	0,09	0,34	0,03	-	-	0,24
4a ₂ (0)	1,62	-	-	0,03	0,22	0,37	0,16	-	-	0,23
1e(4)	-10,99	-	0,01	-	0,81	-	0,02	-	0,01	0,14
2e(4)	-10,27	-	-	0,31	-	0,50	-	0,01	-	0,17
3e(4)	-9,30	-	-	0,02	-	0,81	0,01	-	-	0,15
4e(4)	-7,45	0,01	-	0,47	-	0,33	0,01	0,02	-	0,16
5e(4)	-1,60	-	0,05	0,01	0,31	0,05	0,35	-	-	0,23
6e(4)	-1,44	-	0,19	0,02	0,33	0,05	0,21	-	-	0,20
7e(4)	-0,83	0,01	-	0,47	-	0,05	-	0,14	-	0,33
8e(4)	-0,50	-	0,10	0,21	0,14	0,25	0,08	-	-	0,22
9e(4)	-0,07	-	0,19	0,11	0,24	0,14	0,10	-	-	0,21
10e(3)	0,82	-	0,57	0,04	0,01	0,12	0,13	-	-	0,13
11e(0)	0,95	0,02	0,01	0,26	0,23	0,19	0,05	-	-	0,24
Carga Total = 746,0		0,8	22,8	31,3	31,8	30,3	28,8	27,7	28,0	11,9

Tabela 5.6 - Energias orbitais, distribuições de carga normalizadas a um elétron e distribuição de carga total, em elétrons, para o aglomerado $26C_{3v}/Cr_{Ga}^{-9}As$

Sim.(ocup.)	E(eV)	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	Q7	Q8	Q9	QI
1a ₁ (2)	-11,10	-	0,01	-	0,80	-	0,02	-	0,01	0,15
2a ₁ (2)	-10,40	0,01	-	0,34	0,01	0,46	-	0,01	-	0,18
3a ₁ (2)	-7,70	0,02	-	0,40	-	0,38	0,01	0,02	-	0,17
4a ₁ (2)	-1,77	0,27	0,04	0,32	0,01	0,02	0,02	0,05	-	0,27
5a ₁ (2)	-1,37	-	0,09	0,05	0,36	0,03	0,19	0,02	-	0,25
6a ₁ (2)	-0,94	0,05	0,02	0,35	0,06	0,17	-	0,06	-	0,29
7a ₁ (2)	-0,38	0,01	0,31	-	0,30	0,06	0,14	-	-	0,18
8a ₁ (0)	0,84	0,02	0,42	0,06	0,11	0,10	0,11	0,01	-	0,18
9a ₁ (0)	1,39	0,02	0,10	0,01	0,44	0,13	0,08	-	-	0,22
1a ₂ (2)	-9,27	-	-	0,02	-	0,82	0,01	-	-	0,15
2a ₂ (2)	-1,48	-	-	0,03	0,28	0,08	0,39	-	-	0,23
3a ₂ (2)	-0,19	-	-	0,31	0,09	0,34	0,03	-	-	0,24
4a ₂ (0)	1,61	-	-	0,03	0,22	0,37	0,16	-	-	0,23
1e(4)	-11,06	-	0,01	-	0,81	-	0,02	-	0,01	0,14
2e(4)	-10,27	-	-	0,31	-	0,50	0,01	0,01	-	0,17
3e(4)	-9,30	-	-	0,02	-	0,81	0,01	-	-	0,15
4e(4)	-7,44	0,01	-	0,47	-	0,33	0,01	0,02	-	0,16
5e(4)	-1,62	-	0,06	0,01	0,32	0,05	0,34	-	-	0,23
6e(4)	-1,48	-	0,21	0,02	0,33	0,04	0,20	-	-	0,20
7e(4)	-0,82	0,01	-	0,47	-	0,05	-	0,14	-	0,33
8e(4)	-0,52	-	0,11	0,20	0,14	0,24	0,10	-	-	0,22
9e(4)	-0,11	-	0,22	0,12	0,22	0,14	0,09	-	-	0,20
10e(4)	0,65	-	0,61	0,04	0,01	0,10	0,12	-	-	0,12
11e(0)	0,94	0,02	-	0,25	0,23	0,20	0,06	-	-	0,24
Carga Total = 747,0		0,8	23,9	31,3	31,7	30,3	28,8	27,7	28,0	11,9

Tabela 5.7 - Energias orbitais, distribuições de carga normalizadas a um elétron e distribuição de carga total, em elétrons, para o aglomerado $26C_{3v}/Fe_{Ga-9As}$

Sim.(ocup.)	E(eV)	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	Q7	Q8	Q9	Q1
1a ₁ (2)	-11,27	-	0,02	-	0,80	-	0,01	-	0,01	0,15
2a ₁ (2)	-10,39	0,01	-	0,33	-	0,48	-	0,01	-	0,18
3a ₁ (2)	-7,68	0,02	-	0,42	-	0,38	0,01	0,02	-	0,17
4a ₁ (2)	-1,70	0,10	0,16	0,11	0,24	0,03	0,12	0,01	-	0,23
5a ₁ (2)	-1,69	0,16	0,09	0,21	0,19	-	0,02	0,05	-	0,28
6a ₁ (2)	-0,92	0,04	0,12	0,37	0,05	0,18	0,01	0,07	-	0,16
7a ₁ (2)	-0,69	0,01	0,45	0,01	0,20	0,05	0,13	-	-	0,15
8a ₁ (2)	0,31	0,03	0,36	0,08	0,15	0,08	0,12	0,01	-	0,18
9a ₁ (0)	1,24	0,01	0,03	-	0,44	0,16	0,13	-	-	0,23
1a ₂ (2)	-9,32	-	-	0,02	-	0,82	0,01	-	-	0,15
2a ₂ (2)	-1,55	-	-	0,02	0,29	0,07	0,39	-	-	0,23
3a ₂ (2)	-0,19	-	-	0,31	0,09	0,34	0,02	-	-	0,24
4a ₂ (0)	1,54	-	-	0,03	0,22	0,36	0,16	-	-	0,23
1e(4)	-11,19	-	0,01	-	0,82	-	0,02	-	0,01	0,14
2e(4)	-10,25	-	-	0,30	-	0,52	0,01	-	-	0,17
3e(4)	-9,34	-	-	0,02	-	0,82	0,01	-	-	0,15
4e(4)	-7,41	0,01	-	0,48	-	0,32	0,01	0,02	-	0,16
5e(4)	-1,75	-	0,25	-	0,32	0,03	0,22	-	-	0,19
6e(4)	-1,66	-	0,14	0,01	0,32	0,04	0,27	-	-	0,21
7e(4)	-0,76	0,01	0,01	0,46	-	0,05	-	0,14	-	0,33
8e(4)	-0,64	-	0,17	0,12	0,15	0,18	0,17	-	-	0,20
9e(4)	-0,41	-	0,52	0,11	0,07	0,12	0,03	0,01	-	0,15
10e(4)	0,16	-	0,36	0,12	0,08	0,16	0,12	-	-	0,16
11e(0)	0,90	0,01	0,01	0,20	0,26	0,21	0,07	-	-	0,24
12e(0)	1,37	0,01	0,33	0,12	0,28	0,05	0,04	-	-	0,18
Carga Total = 749,0		0,8	26,0	31,3	31,7	30,3	28,8	27,7	28,0	11,9

Tabela 5.8 - Energias orbitais, distribuições de carga normalizadas a um elétron e distribuição de carga total, em elétrons, para o aglomerado $26C_{3v}/Co_{Ga^{-9}As}$

Sim.(ocup.)	E(eV)	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	Q7	Q8	Q9	QI
1a ₁ (2)	-11,34	-	0,02	-	0,80	-	0,02	-	-	0,15
2a ₁ (2)	-10,39	0,01	-	0,32	-	0,48	-	0,01	-	0,18
3a ₁ (2)	-7,68	0,02	-	0,42	-	0,37	0,01	0,02	-	0,17
4a ₁ (2)	-1,99	-	0,31	0,01	0,36	0,01	0,10	-	-	0,20
5a ₁ (2)	-1,81	0,23	0,20	0,23	0,04	0,01	-	0,04	-	0,25
6a ₁ (2)	-1,16	0,02	0,45	0,08	0,12	0,04	0,11	0,02	-	0,17
7a ₁ (2)	-0,95	0,03	0,01	0,36	0,03	0,17	0,03	0,08	-	0,29
8a ₁ (2)	0,00	0,04	0,17	0,09	0,23	0,09	0,17	0,01	-	0,22
9a ₁ (0)	1,17	0,01	0,01	-	0,43	0,17	0,14	-	-	0,24
1a ₂ (2)	-9,32	-	-	0,02	-	0,82	0,01	-	-	0,15
2a ₂ (2)	-1,59	-	-	0,02	0,29	0,07	0,39	-	-	0,23
3a ₂ (2)	-0,19	-	-	0,31	0,09	0,34	0,02	-	-	0,24
4a ₂ (0)	1,52	-	-	0,03	0,22	0,36	0,17	-	-	0,23
1e(4)	-11,26	-	0,01	-	0,82	-	0,02	-	0,01	0,14
2e(4)	-10,25	-	-	0,29	-	0,52	0,01	-	-	0,17
3e(4)	-9,34	-	-	0,02	-	0,82	0,01	-	-	0,15
4e(4)	-7,40	0,01	-	0,49	-	0,31	0,01	0,02	-	0,16
5e(4)	-2,10	-	0,52	-	0,26	0,01	0,08	-	-	0,13
6e(4)	-1,78	-	0,15	0,01	0,29	0,04	0,30	-	-	0,21
7e(4)	-1,11	-	0,71	0,01	0,07	0,02	0,09	-	-	0,09
8e(4)	-0,79	-	0,08	0,25	0,06	0,13	0,16	0,06	-	0,26
9e(4)	-0,72	0,01	0,08	0,34	0,03	0,11	0,08	0,08	-	0,28
10e(4)	-0,05	-	0,11	0,21	0,13	0,24	0,09	-	-	0,22
11e(1)	0,84	-	0,10	0,08	0,41	0,13	0,07	-	-	0,22
12e(0)	1,01	0,01	0,19	0,17	0,27	0,12	0,03	-	-	0,20
Carga Total = 750,0		0,8	27,1	31,3	31,7	30,3	28,8	27,7	28,0	11,9

Tabela 5.9 - Energias orbitais, distribuições de carga normalizadas a um elétron e distribuição de carga total, em elétrons, para o aglomerado $26C_{3v}/Ni_{Ga-9As}$

Sim.(ocup.)	E(eV)	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	Q7	Q8	Q9	Q1
1a ₁ (2)	-11,11	0,01	0,02	-	0,81	-	0,02	-	-	0,15
2a ₁ (2)	-10,40	0,01	-	0,33	0,01	0,47	-	0,01	-	0,18
3a ₁ (2)	-7,71	0,02	-	0,42	-	0,37	0,01	0,02	-	0,17
4a ₁ (2)	-2,38	0,04	0,74	0,02	0,10	-	0,02	-	-	0,08
5a ₁ (2)	-1,99	0,11	0,21	0,10	0,25	-	0,05	0,02	-	0,26
6a ₁ (2)	-1,40	0,10	0,17	0,21	0,10	0,04	0,10	0,07	-	0,21
7a ₁ (2)	-0,97	0,04	0,01	0,37	0,02	0,17	0,03	0,08	-	0,29
8a ₁ (2)	-0,94	0,04	0,09	0,08	0,24	0,11	0,22	-	-	0,23
9a ₁ (0)	1,29	0,01	0,01	-	0,44	0,17	0,13	-	-	0,24
1a ₂ (2)	-9,34	-	-	0,02	-	0,82	0,01	-	-	0,15
2a ₂ (2)	-1,47	-	-	0,03	0,27	0,08	0,40	-	-	0,23
3a ₂ (2)	-0,19	-	-	0,31	0,09	0,34	0,03	-	-	0,24
4a ₂ (0)	1,59	-	-	0,03	0,22	0,37	0,15	-	-	0,23
1e(4)	-11,04	-	0,02	-	0,81	-	0,02	-	-	0,14
2e(4)	-10,28	-	-	0,30	-	0,52	0,01	0,01	-	0,17
3e(4)	-9,34	-	-	0,02	-	0,82	0,01	-	-	0,15
4e(4)	-7,44	0,01	-	0,48	-	0,32	0,01	0,02	-	0,16
5e(4)	-2,54	-	0,72	-	0,16	-	0,03	-	-	0,08
6e(4)	-2,13	-	0,82	-	0,07	-	0,04	-	-	0,07
7e(4)	-0,45	-	0,13	0,02	0,24	0,06	0,34	-	-	0,21
8e(4)	-0,83	-	0,06	0,17	0,09	0,16	0,25	0,03	-	0,24
9e(4)	-0,75	0,01	0,02	0,42	0,02	0,08	0,04	0,12	-	0,31
10e(4)	-0,11	-	0,06	0,23	0,15	0,25	0,09	-	-	0,23
11e(2)	0,80	-	0,16	0,01	0,54	0,04	0,03	-	-	0,22
12e(0)	0,97	0,02	0,01	0,27	0,18	0,22	0,06	-	-	0,24
Carga Total = 751,0		0,8	28,0	31,3	31,7	30,3	28,8	27,7	28,0	11,9

Os aglomerados $26C_{3v}/MT_{Ga}^{-1}As$, com $MT_{Ga} = V, Cr, Mn$ e Fe apresentam na faixa proibida dois orbitais denotados $10e$ e $8a_1$, com grande concentração de carga na esfera do MT e com origem no orbital atômico d do MT. Na faixa de valência encontramos os orbitais com simetrias e e a_1 , com significativas concentrações de carga na esfera do MT e que são devidos as interações entre os orbitais atômicos $3d$ e $4s$ do MT e os estados eletrônicos s e p dos átomos hospedeiros do aglomerado.

Os complexos de $MT_{Ga}^{-1}As$, com $MT = V, Cr, Mn$ e Fe , segundo o nosso modelo, apresentam o mesmo comportamento do $(Mn_{Ga}^{-1} - 9_{As}^{+})^0(d^5)$ e assim temos que os complexos $(V_{Ga}^{-1} - 9_{As}^{+})^0(d^3)$, $(Cr_{Ga}^{-1} - 9_{As}^{+})^0(d^4)$, $(Mn_{Ga}^{-1} - 9_{As}^{+})^0(d^5)$ e $(Fe_{Ga}^{-1} - 9_{As}^{+})^0(d^6)$ apresentam configurações eletrônicas de um elétron, na faixa proibida, descritas por $e^3a_1^0e^0$, $e^4a_1^0e^0$, $e^4a_1^1e^0$ e $e^4a_1^2e^0$, respectivamente, típicas de um orbital d de MT, em simetria trigonal.

Os aglomerados $26C_{3v}/MT_{Ga}^{-1}As$, com $MT_{Ga} = Co, Ni$ e Cu são caracterizados por orbitais com simetrias e e a_1 , localizados nas faixas proibida e de condução, com pequenas concentrações de carga na esfera do MT e que têm como origem as ligações pendentes (DBH) dos átomos de Ga e As vizinhos das vacâncias. Na faixa de valência, dos aglomerados $26C_{3v}/Co_{Ga}^{-1}As$ e $26C_{3v}/Ni_{Ga}^{-1}As$, observamos o aparecimento de vários orbitais a_1 e e com significativas concentrações de carga na esfera do MT e que são devidos às fracas hibridizações dos orbitais atômicos $3d$ e $4s$ do MT com os orbitais s e p dos átomos hospedeiros do aglomerado. Os complexos da 9_{As} com Co_{Ga} e Ni_{Ga} apresentam uma maior interação entre a impureza de MT e o cristal do que no complexo com Cu . Os complexos $MT_{Ga}^{-1}As$ ($MT = Co$ e Ni) apresentam, portanto, um caráter intermediário entre os complexos $Mn_{Ga}^{-1}As$ e $Cu_{Ga}^{-1}As$. A estrutura eletrônica do aglomerado $26C_{3v}/Co_{Ga}^{-1}As$ (figura 5.4 (e) e tabela 5.8) apresenta uma configuração $e_d^1e_d^0a_{1v}^0$ na faixa proibida. Os orbitais $e_d^1e_d^0$ tem 10% e 20%, respectivamente, de "carga" na esfera do Co_{Ga} . Esses orbitais e_d são misturas fracas entre os orbitais d do MT e p -DBH da $9_{Ga}^{-1}As$. Na faixa de valência, uma grande mistura caracteriza a indefinição da hibridização. O aglomerado $26C_{3v}/Ni_{Ga}^{-1}As$ (figura 5.4 (f) e tabela 5.9) tem configuração $e_d^2e_v^0a_{1v}^0$, onde o orbital e_d tem 16%

da sua carga na esfera do Ni_{Ga} . Na faixa de valência as misturas entre os orbitais s e d do Ni_{Ga} e s e p dos átomos hospedeiros do aglomerado são menores.

Vamos descrever os complexos como $[Co_{Ga}^- / (\vartheta_{Ga}^0 - \vartheta_{As}^+)^+]^0$ e $[Ni_{Ga}^0 / (\vartheta_{Ga}^- - \vartheta_{As}^+)^0]^0$ para mostrar que esses centros comportam-se como divacâncias ionizadas, ou como a ϑ_{Ga} neutra e negativa, respectivamente, em simetria trigonal.

Quanto maiores as misturas dos orbitais $e_d e_{d_{1v}}$, maiores serão suas energias dentro da faixa proibida. São essas misturas que fazem com que os espectros OA e PL dos complexos Co_{Ga-As} e Ni_{Ga-As} apresentem^(91,194) linhas finas e simétricas, próprias de transições internas às configurações d. O complexo Cu_{Ga-As} tem orbitais $e_v^3 a_{1v}^0 e_v^0$ sem misturas com os orbitais d do Cu_{Ga} e os espectros óticos observados^(91,197-210) tem bandas largas e assimétricas, típicas de fotoionizações, como os espectros óticos observados em defeitos intrínsecos com carga delocalizada.

Calculamos autoconsistentemente as energias de repulsão coulombiana dos aglomerados $26C_{3v}/MT_{Ga^{-9}As}$ ($MT = V, Cr$ e Mn) em diferentes estados de carga. Nesses cálculos a neutralidade do aglomerado é sempre mantida. Para isso, quando calculamos as energias dos aglomerados $26C_{3v}/(MT_{Ga^{-9}As})^-$ retiramos um elétron da esfera de *Watson* e o adicionamos ao orbital e ou a_1 do MT na faixa proibida. Quando o aglomerado calculado é $26C_{3v}/(MT_{Ga^{-9}As})^+$ um elétron é removido do orbital e ou a_1 e adicionado a esfera de *Watson*.

As figuras 5.5 (a)-(i) apresentam os espectros de energia autoconsistente dos orbitais localizados nas faixas proibida e de condução dos aglomerados $26C_{3v}/MT_{Ga^{-9}As}$ ($MT = V, Cr$ e Mn), em diferentes estados de carga.

Figura 5.5 - Espectros de energia autoconsistente dos orbitais localizados nas faixas proibida e de condução dos aglomerados:
 (a) $26C_{3v}/(V_{Ga^{-9}}As)^+$, (b) $26C_{3v}/(V_{Ga^{-9}}As)^0$, (c) $26C_{3v}/(V_{Ga^{-9}}As)^-$, (d) $26C_{3v}/(Cr_{Ga^{-9}}As)^+$, (e) $26C_{3v}/(Cr_{Ga^{-9}}As)^0$,
 (f) $26C_{3v}/(Cr_{Ga^{-9}}As)^-$, (g) $26C_{3v}/(Mn_{Ga^{-9}}As)^+$, (h) $26C_{3v}/(Mn_{Ga^{-9}}As)^0$ e (i) $26C_{3v}/(Mn_{Ga^{-9}}As)^-$. Os números entre parênteses são a distribuição de carga na esfera do MT e os pontos indicam a ocupação do orbital localizado na faixa proibida.

Podemos observar que, para cada MT, a repulsão coulombiana cresce de maneira regular com o aumento do número de ocupação (do centro em estado de carga positivo para o negativo). De modo geral, o complexo V_{Ga-3As} é o que apresenta o maior desdobramento do orbital d pelo campo cristalino, que varia de 1,61 a 1,81 eV do $(Mn_{Ga-3As})^-$ ao $(V_{Ga-3As})^+$. Comparando os espectros de energia dos três sistemas, podemos dizer que o centro relacionado ao V apresenta energias mais altas e o centro relacionado ao Mn apresenta energias mais baixas, em relação ao topo da faixa de valência, tendência esta observada experimentalmente para as transições ionização dos sistemas $GaAs:MT_{Ga}^{(91)}$. O orbital e_v , relacionado à $3As$, posiciona-se, energeticamente, entre os orbitais e e a_1 derivados do orbital d do V, no complexo V_{Ga-3As} , em estado de carga negativo e neutro, e acima do orbital a_1 , devido ao orbital d do V, Cr e Mn, no complexo V_{Ga-3As} em estado de carga positivo e nos complexos Cr_{Ga-3As} e Mn_{Ga-3As} nos três estados de carga. Este comportamento pode modificar de modo significativo a interpretação de qual será o estado fundamental dos sistemas $(V_{Ga-3As})^-$ e $(V_{Ga-3As})^0$. A existência do orbital derivado da $3As$ entre os orbitais e e a_1 derivados do orbital d do V pode levar o complexo a uma configuração de baixo spin, em contraste com os outros complexos MT_{Ga-3As} , onde $MT = Cr, Mn$ ou Fe .

O desdobramento pelo campo trigonal dos orbitais derivados da $3As$ varia entre 0,30 e 0,55 eV e são maiores para o complexo $(V_{Ga-3As})^-$ e menores para o $(Mn_{Ga-3As})^+$.

A tabela 5.10 apresenta as energias orbitais e as distribuições de carga normalizadas a um elétron para os orbitais e , a_1 , e , e_v e a_{1v} dos aglomerados $26C_{3v}/MT_{Ga-3As}$ ($MT = V, Cr$ e Mn) em diferentes estados de carga. Para o orbital a_1 obtivemos que a carga na esfera do MT varia com a ocupação entre 0,31 e 0,47. O orbital a_1 com maior concentração de carga na esfera do MT é o do aglomerado $26C_{3v}/Mn_{Ga-3As}$. Parte da carga do orbital a_1 é localizada nos As tipo 5 (ligados ao MT), mostrando uma pequena hibridização do MT com estes As. Essa hibridização é menor quando o orbital a_1 está ocupado, quando seu caráter d é mais definido. O orbital e tem sua carga na esfera do MT variando entre 0,44 e 0,63 e a maior variação da concentração de carga na esfera do MT com o número de ocupação é observada para o aglomerado $26C_{3v}/Mn_{Ga-3As}$. O segundo

orbital e (do desdobramento do orbital t_2 do MT), localizado na faixa condução e desocupado, tem sua "carga" no MT variando entre 0,19 e 0,45, com a maior variação com a ocupação também no aglomerado $26C_{3v}/Mn_{Ga}-\vartheta_{As}$.

Os orbitais e_v e a_{1v} tem suas cargas distribuídas entre as esferas dos átomos tipo 4, 5, 6 e 7, demonstrando seu caráter DBH. O orbital a_{1v} , em particular, apresenta uma pequena concentração de carga na esfera do MT, indicando uma pequena interação entre os orbitais de simetria a_1 derivados do MT_{Ga} e aqueles derivados da ϑ_{As} . Essa mistura é maior nos complexos ($V_{Ga}-\vartheta_{As}$).

Tabela 5.10 - Energias orbitais e distribuições de carga normalizadas a um elétron para os orbitais e , a_1 , e_v e a_{1v} dos aglomerados $26C_{3v}MT_{Ga-9As}$ com $MT = V$, Cr e Mn , em diferentes estados de carga.

Est. Carga	Sim.(ocup.)	E(eV)	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	Q7	Q8	Q9	QI
$(V_{Ga-9As})^+$	$e(2)$	0,60	-	0,58	0,05	0,01	0,11	0,13	-	-	0,12
	$a_1(0)$	0,87	0,02	0,36	0,05	0,14	0,11	0,12	0,01	-	0,19
	$e_v(0)$	0,93	0,02	-	0,25	0,23	0,20	0,06	-	-	0,24
	$a_{1v}(0)$	1,37	0,02	0,11	0,01	0,45	0,12	0,08	-	-	0,21
	$e(0)$	2,41	-	0,43	0,01	0,24	0,14	0,02	-	-	0,16
$(V_{Ga-9As})^0$	$e(3)$	0,82		0,57	0,04	0,01	0,12	0,13	-	-	0,13
	$a_1(0)$	1,00	0,02	0,34	0,05	0,14	0,13	0,13	0,01	-	0,20
	$e_v(0)$	0,95	0,02	0,01	0,26	0,23	0,19	0,05	-	-	0,24
	$a_{1v}(0)$	1,48	0,03	0,19	0,03	0,41	0,09	0,05	-	-	0,20
	$e(0)$	2,58	-	0,43	-	0,20	0,18	0,02	-	-	0,17
$(V_{Ga-9As})^-$	$e(4)$	0,90	-	0,48	0,05	0,03	0,15	0,14	-	-	0,15
	$a_1(0)$	1,03	0,01	0,31	0,05	0,15	0,14	0,13	-	-	0,21
	$e_v(0)$	0,95	0,02	0,06	0,24	0,23	0,17	0,05	-	-	0,23
	$a_{1v}(0)$	1,51	0,03	0,24	0,03	0,38	0,08	0,04	-	-	0,20
	$e(0)$	2,65	-	0,38	-	0,16	0,25	0,02	-	-	0,19
$(Cr_{Ga-9As})^+$	$e(3)$	0,44	-	0,56	0,07	0,02	0,11	0,12	-	-	0,12
	$a_1(0)$	0,68	0,02	0,41	0,06	0,14	0,08	0,11	-	-	0,18
	$e_v(0)$	0,93	0,02	-	0,24	0,24	0,20	0,06	-	-	0,24
	$a_{1v}(0)$	1,31	0,01	0,06	0,02	0,44	0,14	0,11	-	-	0,22
	$e(0)$	2,18	-	0,35	0,06	0,24	0,15	0,02	-	-	0,17
$(Cr_{Ga-9As})^0$	$e(4)$	0,65	-	0,61	0,04	0,01	0,10	0,12	-	-	0,12
	$a_1(0)$	0,84	0,02	0,42	0,06	0,11	0,10	0,11	0,01	-	0,18
	$e_v(0)$	0,94	0,02	-	0,25	0,23	0,20	0,06	-	-	0,24
	$a_{1v}(0)$	1,39	0,02	0,10	0,01	0,44	0,13	0,08	-	-	0,22
	$e(0)$	2,33	-	0,43	0,04	0,23	0,14	0,02	-	-	0,16
$(Cr_{Ga-9As})^-$	$e(4)$	0,80	-	0,60	0,04	0,01	0,11	0,12	-	-	0,12
	$a_1(1)$	0,94	0,02	0,41	0,05	0,10	0,11	0,11	0,01	-	0,19
	$e_v(0)$	0,95	0,02	0,01	0,26	0,22	0,19	0,05	-	-	0,24
	$a_{1v}(0)$	1,47	0,02	0,15	0,03	0,42	0,11	0,06	-	-	0,21
	$e(0)$	2,46	-	0,45	0,01	0,20	0,16	0,02	-	-	0,16

Tabela 5.10 - Continuação

Est. Carga	Sim.(ocup.)	E(eV)	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	Q7	Q8	Q9	QI
$(Mn_{Ga^{-9}As})^{+}$	e(4)	0,23	-	0,44	0,10	0,06	0,14	0,12	-	-	0,14
	$a_{I}(0)$	0,44	0,02	0,39	0,07	0,15	0,07	0,11	-	-	0,18
	$e_v(0)$	0,90	0,01	-	0,22	0,25	0,20	0,07	-	-	0,24
	$a_{IV}(0)$	1,22	0,01	0,03	0,02	0,42	0,16	0,13	-	-	0,23
	e(0)	1,97	0,01	0,19	0,13	0,21	0,20	0,06	-	-	0,20
$(Mn_{Ga^{-9}As})^0$	e(4)	0,42	-	0,57	0,07	0,02	0,11	0,12	-	-	0,12
	$a_{I}(1)$	0,60	0,02	0,44	0,07	0,11	0,08	0,11	-	-	0,17
	$e_v(0)$	0,93	0,02	-	0,23	0,24	0,21	0,07	-	-	0,24
	$a_{IV}(0)$	1,31	0,01	0,05	0,01	0,44	0,15	0,11	-	-	0,23
	e(0)	2,10	-	0,30	0,07	0,23	0,18	0,04	-	-	0,18
$(Mn_{Ga^{-9}As})^0$	e(4)	0,61	-	0,63	0,04	0,01	0,10	0,11	-	-	0,11
	$a_{I}(2)$	0,75	0,02	0,47	0,06	0,08	0,09	0,10	-	-	0,17
	$e_v(0)$	0,95	0,02	-	0,24	0,23	0,20	0,06	-	-	0,25
	$a_{IV}(0)$	1,39	0,01	0,08	0,02	0,44	0,13	0,09	-	-	0,23
	e(0)	2,22	-	0,39	0,03	0,22	0,16	0,03	-	-	0,17

A metodologia utilizada neste trabalho não apresenta correções de multipletto, apesar de ter sido mostrado que elas são importantes na descrição de centros de MT em semicondutores compostos^(99,100,216). Entretanto, nossos resultados de um elétron, acoplados com cálculos utilizando a chamada polarização de spin, permitem a construção dos estados de muitos elétrons usando para isso a teoria de grupos e os possíveis estados fundamentais podem ser estimados. Portanto, vamos apresentar a seguir as simulações computacionais da estrutura eletrônica, com polarização de spin, do complexo $(Cr_{Ga}-\vartheta_{As})^-$ como forma de obter o momento angular total de spin do sistema e mostrar sua dependência com a mistura dos estados de um elétron derivados do orbital d do MT e dos orbitais derivados da ϑ_{As} .

As figuras 5.6 apresentam os espectros de energia autoconsistente - (a) sem spin, (b) com spin - dos orbitais e , a_1 , e , e_v e a_{1v} do aglomerado $26C_{3v}/(Cr_{Ga}-\vartheta_{As})^-$. A tabela 5.11 apresenta as energias orbitais, as densidades de carga normalizadas a um elétron dos orbitais e , a_1 , e , e_v e a_{1v} do aglomerado $26C_{3v}/(Cr_{Ga}-\vartheta_{As})^-$, considerando-se a polarização de spin.

Podemos observar que o desdobramento de "exchange" ($\sim 4,0\text{eV}$) mistura os orbitais e , a_1 e e do MT levando à configurações de alto-spin. Dessa forma, no aglomerado $26C_{3v}/(Cr_{Ga}-\vartheta_{As})^-$, quando os efeitos de polarização de spin não são considerados, a configuração é $e^4a_1^1e^0$; quando os efeitos de polarização de spin são considerados a configuração é $e^2a_1^1e^2$. Os orbitais e_v e a_{1v} da ϑ_{As} , como são bastante delocalizados, sofrem um pequeno desdobramento de "exchange" ($\sim 0,05\text{eV}$ para o orbital e_v e $\sim 0,23\text{eV}$ para o orbital a_{1v}) e não se misturam com os orbitais derivados do Cr. O desdobramento do orbital t_2 ($\sim 1,54\text{eV}$ para o $(Cr_{Ga}-\vartheta_{As})^-$), pelo campo C_{3v} , favorece ainda mais um modelo no qual todos os complexos $(MT_{Ga}-\vartheta_{As})$ apresentam estados fundamentais de alto-spin, pois mistura os orbitais t_2 e e do MT_{Ga} .

Figura 5.6 - Espectros de energia autoconsistente: (a) sem polarização de spin, (b) com polarização de spin dos orbitais derivados do Cr_{Ga} e da 9_{As} para o aglomerado $26C_{3v}/(Cr_{Ga}-9_{As})^-$. Os números entre parênteses são a distribuição de carga na esfera do Cr_{Ga} . Os pontos indicam a ocupação do orbital localizado na faixa proibida e as setas indicam a ocupação dos orbitais: e_+ , a_+ (e e a_1 com spin-up); e_- , a_- (e e a_1 com spin-down).

Tabela 5.11 - Energias orbitais, distribuições de carga normalizadas a um elétron para os orbitais e , a_1 , e , e_v e a_{1v} do aglomerado $26C_{3v}/(Cr_{Ga-As})^-$, considerando-se a polarização de spin.

Sim.(ocup.)	E(eV)	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	Q7	Q8	Q9	QI
$e_+(2)$	-2,91	-	0,69	-	0,17	-	0,04	-	-	0,10
$e_+(2)$	-2,40	-	0,80	-	0,07	-	0,04	-	-	0,09
$a_{1+}(1)$	-2,73	0,06	0,76	0,02	0,05	-	0,01	-	-	0,09
$e_-(0)$	1,08	-	0,40	0,05	0,08	0,16	0,16	-	-	0,16
$e_-(0)$	1,91	-	0,45	0,01	0,21	0,14	0,05	-	-	0,14
$a_{1-}(0)$	1,51	0,04	0,48	0,05	0,22	0,04	0,02	-	-	0,15
$e_{v+}(0)$	0,92	0,01	-	0,22	0,24	0,22	0,07	-	-	0,25
$e_{v-}(0)$	0,97	0,01	-	0,16	0,27	0,22	0,10	-	-	0,24
$a_{1v+}(0)$	1,05	0,01	0,17	0,02	0,23	0,16	0,18	-	-	0,23
$a_{1v-}(0)$	1,28	0,01	0,14	-	0,36	0,14	0,10	-	-	0,25

OBS: e_+ , a_{1+} , e_{v+} , a_{1v+} - spin-up; e_- , a_{1-} , e_{v-} , a_{1v-} - spin-down

Com as considerações anteriores levadas em conta, estimamos os estados fundamentais de muitos elétrons para os complexos MT_{Ga-As} ($MT = V, Cr, Mn$ e Fe) nos estados de carga positivo, neutro e negativo, em configuração de alto-spin e simetria C_{3v} . Queremos ressaltar que a presença do orbital e_v (da As) entre os orbitais e e a_1 (do MT_{Ga}) dos complexos $(V_{Ga-As})^0$ e $(V_{Ga-As})^-$ pode levar a uma configuração de baixo spin (principalmente no $(V_{Ga-As})^-$), mas como os efeitos da "exchange" e correlação eletrônica juntos com o desdobramento pelo campo C_{3v} são de grande importância nesses sistemas, acreditamos que as configurações mais prováveis são de alto spin.

A tabela 5.12 apresenta os estados fundamentais de muitos elétrons ($2S+1\Gamma_i$) dos complexos (MT_{Ga-As}) ($MT = V, Cr, Mn$ e Fe), em diferentes estados de carga, estimados por teoria de grupos, em alto spin.

Tabela 5.12 - Estados fundamentais de muitos elétrons ($2S+1\Gamma_i$), previstos por teoria de grupos, dos complexos ($MT_{Ga-\vartheta_{As}}$) ($MT = V, Cr, Mn$ e Fe), em simetria C_{3v} em diferentes estados de carga e em alto spin.

Estado de Carga	Configuração de um elétron	$2S+1\Gamma_i$	Configuração d
$(V_{Ga-\vartheta_{As}})^+$	$e_+^2 a_{1+}^0 e_+^0 e_-^0 a_{1-}^0 e_-^0$	3A_2	$d^2 + \vartheta_{As}^+$
$(V_{Ga-\vartheta_{As}})^0$	$e_+^2 a_{1+}^1 e_+^0 e_-^0 a_{1-}^0 e_-^0$	4A_2	$d^3 + \vartheta_{As}^+$
$(V_{Ga-\vartheta_{As}})^-$	$e_+^2 a_{1+}^1 e_+^1 e_-^0 a_{1-}^0 e_-^0$	5E	$d^4 + \vartheta_{As}^+$
$(Cr_{Ga-\vartheta_{As}})^+$	$e_+^2 a_{1+}^1 e_+^0 e_-^0 a_{1-}^0 e_-^0$	4A_2	$d^3 + \vartheta_{As}^+$
$(Cr_{Ga-\vartheta_{As}})^0$	$e_+^2 a_{1+}^1 e_+^1 e_-^0 a_{1-}^0 e_-^0$	5E	$d^4 + \vartheta_{As}^+$
$(Cr_{Ga-\vartheta_{As}})^-$	$e_+^2 a_{1+}^1 e_+^2 e_-^0 a_{1-}^0 e_-^0$	6A_1	$d^5 + \vartheta_{As}^+$
$(Mn_{Ga-\vartheta_{As}})^+$	$e_+^2 a_{1+}^1 e_+^1 e_-^0 a_{1-}^0 e_-^0$	5E	$d^4 + \vartheta_{As}^+$
$(Mn_{Ga-\vartheta_{As}})^0$	$e_+^2 a_{1+}^1 e_+^2 e_-^0 a_{1-}^0 e_-^0$	6A_1	$d^5 + \vartheta_{As}^+$
$(Mn_{Ga-\vartheta_{As}})^-$	$e_+^2 a_{1+}^1 e_+^2 e_-^1 a_{1-}^0 e_-^0$	5E	$d^6 + \vartheta_{As}^+$
$(Fe_{Ga-\vartheta_{As}})^+$	$e_+^2 a_{1+}^1 e_+^2 e_-^0 a_{1-}^0 e_-^0$	6A_1	$d^5 + \vartheta_{As}^+$
$(Fe_{Ga-\vartheta_{As}})^0$	$e_+^2 a_{1+}^1 e_+^2 e_-^1 a_{1-}^0 e_-^0$	5E	$d^6 + \vartheta_{As}^+$
$(Fe_{Ga-\vartheta_{As}})^-$	$e_+^2 a_{1+}^1 e_+^2 e_-^2 a_{1-}^0 e_-^0$	4A_2	$d^7 + \vartheta_{As}^+$

Dessa forma, nos complexos relacionados a V, o estado de carga positivo (V_{Ga-3As})⁺ tem estado fundamental 3A_2 ($S = 1$), não degenerado, estável em simetria C_{3v} . O estado de carga neutro (V_{Ga-3As})⁰ tem estado fundamental 4A_2 ($S = 3/2$) e também é estável em simetria C_{3v} . Já o estado de carga negativo (V_{Ga-3As})⁻ tem estado fundamental 5E ($S = 2$), degenerado. Nesse centro, como os orbitais ativos não são orbitais com caráter d puro (são misturas dos orbitais d do MT com orbitais atômicos s e p dos átomos do cristal hospedeiro), o momento angular deve estar apagado, as distorções JT serão pequenas ou desprezíveis e o centro deve se apresentar com as propriedades de um sistema em simetria C_{3v} . Esse complexo foi observado experimentalmente⁽¹²⁵⁾ com estado fundamental 4T_1 . Devido às dificuldades experimentais (por exemplo, baixa concentração do centro, baixa resolução espectroscópica etc.), normalmente na literatura, os estados fundamentais são dados em simetria Td. O estado fundamental 4T_1 em simetria C_{3v} desdobra-se em $^4A_2 + ^4E$, e 4A_2 é o estado fundamental que estimamos para o complexo no estado de carga neutro, (V_{Ga-3As})⁰.

Nos complexos relacionados a Cr, o estado de carga positivo (Cr_{Ga-3As})⁺ tem estado fundamental 4A_2 ($S = 3/2$), estável em simetria C_{3v} . O estado de carga neutro (Cr_{Ga-3As})⁰ tem estado fundamental 5E ($S = 2$), e como os orbitais ativos não são orbitais d puros, as distorções JT devem ser pequenas ou desprezíveis e as propriedades do centro devem ser como as de um sistema em simetria C_{3v} . Enfim, o estado de carga negativo (Cr_{Ga-3As})⁻ tem estado fundamental 6A_1 ($S = 5/2$), estável em simetria C_{3v} . Experimentalmente⁽¹⁵⁸⁻¹⁷¹⁾, o complexo Cr_{Ga-3As} foi observado com estado fundamental 5T_2 (em simetria C_{3v} é $^5E + ^5A_1$) coerente com o que estimamos para o estado de carga neutro (Cr_{Ga-3As})⁰.

Nos complexos relacionados a Mn, o estado de carga positivo (Mn_{Ga-3As})⁺ tem estado fundamental 5E ($S = 2$), e como os orbitais ativos não são orbitais d puros, as distorções JT devem ser pequenas ou desprezíveis, e as propriedades do centro são como as de um sistema em simetria C_{3v} . O estado de carga neutro (Mn_{Ga-3As})⁰ tem estado fundamental 6A_1 ($S = 5/2$), estável em simetria C_{3v} . Já o estado de carga negativo (Mn_{Ga-3As})⁻ tem estado fundamental 5E ($S = 2$) e, como o estado de carga positivo, deve sofrer distorções JT pequenas ou desprezíveis e apresentar-se

como um sistema em simetria C_{3v} . As observações experimentais⁽¹⁷⁷⁻¹⁸²⁾ descrevem o centro como tendo estado fundamental 6A_1 , como estimamos para o estado de carga neutro ($Mn_{Ga}^{-9}As$)⁰.

Finalmente, para os complexos relacionados a Fe, o estado de carga positivo tem estado fundamental 6A_1 ($S = 5/2$), estável em simetria C_{3v} . O estado de carga neutro ($Fe_{Ga}^{-9}As$)⁰ tem estado fundamental 5E ($S = 2$) e deve sofrer distorções JT fracas ou negligíveis e apresentar-se como um centro em simetria C_{3v} . Já o estado de carga negativo ($Fe_{Ga}^{-9}As$)⁻ tem estado fundamental 4A_2 ($S = 3/2$) e é estável em simetria C_{3v} . Não encontramos, na literatura, observações experimentais desse centro.

Um resultado interessante é o obtido por Kikoin *et al.*^(159-160,219). Esses autores realizaram medidas OA ("Optical Absorption") e PL ("Photoluminescence") em amostras de GaAs:Cr nas quais observaram linhas finas que atribuíram às transições ${}^5E \rightarrow {}^5E^*$ e ${}^5A_1 \rightarrow {}^5E^*$ do complexo ($Cr_{Ga}^{-9}As$)⁰. Usando o modelo teórico do átomo embebido no campo cristalino, calcularam autoconsistentemente a estrutura eletrônica do complexo ($Cr_{Ga}^{-9}As$)⁰. Obtiveram uma configuração $e_{+}^2 a_{1+}^1 e_{+}^1 e_{-}^0 a_{1-}^0 e_{-}^0$, com estado fundamental de muitos elétrons 5E e estados excitados 5A_1 e ${}^5E^*$. Também obtiveram os orbitais e_v e a_{1v} da vacância de As, com energias próximas às da borda da faixa de condução. Com esses resultados, identificaram as transições observadas nos espectros OA e PL, inclusive transições com transferência de carga interna ao complexo neutro (um elétron é excitado de um orbital do MT para um orbital da vacância de As). Nosso modelo é virtualmente idêntico ao proposto por Kikoin *et al.*^(159-160,219).

Usando a teoria de grupos⁽³⁸⁾, estimamos os estados fundamentais de muitos elétrons dos sistemas $GaAs:MT_{Ga-\vartheta_{As}}$ ($MT = Co, Ni$ e Cu) em diferentes estados de carga. As tabelas 5.13 e 5.14 apresentam os estados fundamentais de muitos elétrons ($2S+1\Gamma_i$) dos complexos $MT_{Ga-\vartheta_{As}}$ e dos defeitos isolados MT_{Ga} ($MT = Co, Ni$ e Cu), respectivamente, em diferentes estados de carga. Os estados fundamentais dos defeitos isolados foram estimados com os resultados de *Fazzio e Leite*⁽²⁶⁾.

Como podemos observar (tabelas 5.13 e 5.14) o estado fundamental do estado de carga do defeito isolado equivale ao do complexo com mais um elétron, por exemplo, $Co_{Ga}^0 (t_{2d}^2 a_{1v}^0 -^3A_2 + ^3E)$ equivale ao $(Co_{Ga-\vartheta_{As}})^- (e_d^2 e_d^0 a_{1v}^0 -^3A_2)$. No entanto, a atração coulombiana (devido à transferência de cargas entre sítios) e o desdobramento pelo campo C_{3v} (devido à ϑ_{As} na primeira vizinhança) devem superar a repulsão coulombiana (a ϑ_{Ga} no complexo tem dois elétrons a mais que no defeito isolado) e a energia do estado fundamental do complexo deve ser inferior à do estado fundamental do defeito isolado, como o observado para os complexos de Ni ⁽¹⁹⁴⁾.

Experimentalmente⁽⁹¹⁾ os defeitos isolados MT_{Ga} e os complexos $MT_{Ga-\vartheta_{As}}$ ($MT = Co$ e Ni) são interpretados como defeitos que introduzem orbitais d do MT na faixa proibida, em baixo spin. O $Co_{Ga}^- (3d^8 4s^2)$, por exemplo, cederia três elétrons para as ligações químicas e introduziria um orbital d^7 na faixa proibida, com estado fundamental 4A_2 , de baixo spin. Esse estado fundamental observado⁽⁹¹⁻¹⁹⁴⁾ é o mesmo que estimamos em um modelo onde o Co_{Ga}^- introduz um orbital t_{2d}^3 da ϑ_{Ga} , fracamente hibridizado com o orbital d do Co_{Ga} (tabela 5.14). Esse fato tem levado a controvérsias relativas ao modelo que descreve esses defeitos.

Tabela 5.13 - Estados de carga, estados fundamentais de um elétron, estados fundamentais de muitos elétrons ($2s+1\Gamma_j$), em simetria C_{3v} , descrição das cargas do complexo $GaAs:MT_{Ga-9As}$ ($MT = Co, Ni, e Cu$), e configuração d^N equivalente, para os diferentes estados de carga dos complexos.

Estado de Carga	Estado fundamental de um elétron	$2s+1\Gamma_j(C_{3v})$	Descrição das cargas no complexo	Config. d^N equival. (baixo spin)
$(Co_{Ga-9As})^+$	$e_d^0 e_d^0 a_{lv}^0$	$1A_1$	$Co_{Ga}^-(d^{10}) / (9_{Ga}^+ - 9_{As}^+)^{++}$	$d^4(e^4 e^0 a_1^0)$
$(Co_{Ga-9As})^0$	$e_d^1 e_d^0 a_{lv}^0$	$2E$	$Co_{Ga}^-(d^{10}) / (9_{Ga}^0 - 9_{As}^+)^+$	$d^5(e^4 e^1 a_1^0)^*$
$(Co_{Ga-9As})^-$	$e_d^2 e_d^0 a_{lv}^0$	$3A_2$	$Co_{Ga}^-(d^{10}) / (9_{Ga}^- - 9_{As}^+)^0$	$d^6(e^4 e^2 a_1^0)$
$(Co_{Ga-9As})^{--}$	$e_d^3 e_d^0 a_{lv}^0$	$4A_2$ ou $4E$	$Co_{Ga}^-(d^{10}) / (9_{Ga}^{--} - 9_{As}^+)^0$	$d^7(e^4 e^2 a_1^1)^*$
$(Ni_{Ga-9As})^+$	$e_d^1 e_v^0 a_{lv}^0$	$2E$	$Ni_{Ga}^0(d^{10}) / (9_{Ga}^0 - 9_{As}^+)^+$	$d^5(e^4 e^1 a_1^0)$ ou $d^9(e^4 e^3 a_1^2)^*$
$(Ni_{Ga-9As})^0$	$e_d^2 e_v^0 a_{lv}^0$	$3A_2$	$Ni_{Ga}^0(d^{10}) / (9_{Ga}^- - 9_{As}^+)^0$	$d^6(e^4 e^2 a_1^0)$
$(Ni_{Ga-9As})^-$	$e_d^3 e_v^0 a_{lv}^0$	$4A_2$ ou $4E$	$Ni_{Ga}^0(d^{10}) / (9_{Ga}^{--} - 9_{As}^+)^-$	$d^7(e^4 e^2 a_1^1)$
$(Cu_{Ga-9As})^{++}$	$e_v^1 a_{lv}^0 e_v^0$	$2E$	$Cu_{Ga}^+(d^{10}) / (9_{Ga}^0 - 9_{As}^+)^+$	$d^5(e^4 e^1 a_1^0)$
$(Cu_{Ga-9As})^+$	$e_v^2 a_{lv}^0 e_v^0$	$3A_2$	$Cu_{Ga}^+(d^{10}) / (9_{Ga}^- - 9_{As}^+)^0$	$d^6(e^4 e^2 a_1^0)$
$(Cu_{Ga-9As})^0$	$e_v^3 a_{lv}^0 e_v^0$	$4A_2$	$Cu_{Ga}^+(d^{10}) / (9_{Ga}^{--} - 9_{As}^+)^-$	$d^7(e^4 e^2 a_1^1)$
$(Cu_{Ga-9As})^-$	$e_v^4 a_{lv}^0 e_v^0$	$1A_1$	$Cu_{Ga}^+(d^{10}) / (9_{Ga}^{---} - 9_{As}^+)^{--}$	$d^8(e^4 e^3 a_1^1)$

OBS: * Foram observados experimentalmente nas referências 91 e 194.

Tabela 5.14 - Estados de carga, estados fundamentais de um elétron, estados fundamentais de muitos elétrons ($2S+1\Gamma_i$), em simetria T_d e C_{3v} , descrição das cargas no defeito MT_{Ga} ($MT = Co, Ni, e Cu$), e configuração d^N equivalente, para os diferentes estados de carga do centro.

Estado de Carga	Est. fundamental de um elétron	$2s+1\Gamma(T_d)$	$2s+1\Gamma(C_{3v})$	Descrição das cargas no defeito	Config. d^N equival. (baixo spin)
Co_{Ga}^+	t_{2d}^1	$2T_2$	$2E + 2A_1$	$Co_{Ga}^-(d^{10}) / 9_{Ga}^{++}$	$d^5(e^4t_2^1)$
Co_{Ga}^0	t_{2d}^2	$3T_1$	$3A_2 + 3E$	$Co_{Ga}^-(d^{10}) / 9_{Ga}^+$	$d^6(e^4t_2^2)$
Co_{Ga}^-	t_{2d}^3	$4A_2$	$4A_2$	$Co_{Ga}^-(d^{10}) / 9_{Ga}^0$	$d^7(e^4t_2^3)^*$
Ni_{Ga}^+	t_{2d}^2	$3T_1$	$3A_2 + 3E$	$Ni_{Ga}^0(d^{10}) / 9_{Ga}^+$	$d^6(e^4t_2^2)$
Ni_{Ga}^0	t_{2d}^3	$4A_2$	$4A_2$	$Ni_{Ga}^0(d^{10}) / 9_{Ga}^0$	$d^7(e^4t_2^3)$
Ni_{Ga}^-	t_{2d}^4	$3T_1$	$3A_2 + 3E$	$Ni_{Ga}^0(d^{10}) / 9_{Ga}^-$	$d^8(e^4t_2^4)^*$
Ni_{Ga}^{--}	t_{2d}^5	$2T_2$	$2E + 2A_1$	$Ni_{Ga}^0(d^{10}) / 9_{Ga}^{--}$	$d^9(e^4t_2^5)^*$
Cu_{Ga}^+	t_{2v}^3	$4A_2$	$4A_2$	$Cu_{Ga}^+(d^{10}) / 9_{Ga}^0$	$d^7(e^4t_2^3)$
Cu_{Ga}^0	t_{2v}^4	$3T_1$	$3A_2 + 3E$	$Cu_{Ga}^+(d^{10}) / 9_{Ga}^-$	$d^8(e^4t_2^4)$
Cu_{Ga}^-	t_{2v}^5	$2T_2$	$2E + 2A_1$	$Cu_{Ga}^+(d^{10}) / 9_{Ga}^{--}$	$d^9(e^4t_2^5)$

OBS: * Foram observados experimentalmente nas referências 91 e 194.

Os complexos MT_{Ga-As} ($MT = Co, Ni$ e Cu) são descritos por um modelo que associa o MT_{Ga} à $\mathfrak{G}_{Ga-As}$. Na formação da $\mathfrak{G}_{Ga-As}$, os orbitais $a_{1v}^2 t_{2v}^1$ da $\mathfrak{G}_{As}$ cedem um elétron aos orbitais $a_{1v}^2 t_{2v}^3 a_{1v}^0$ da $\mathfrak{G}_{Ga}$, primeiro vizinho e introduzem nas faixas proibida, de valência e condução os orbitais $a_{1v}^2 t_{2v}^4 a_{1v}^0 t_{2v}^0$. A redução da simetria local para C_{3v} desdobra os orbitais em $a_{1v}^2 a_{1v}^2 e_v^2 a_{1v}^0 e_v^0 a_{1v}^0$ e a transferência de carga entre $\mathfrak{G}_{Ga}^-$ e $\mathfrak{G}_{As}^+$ cria um campo coulombiano atrativo que abaixa as energias dos orbitais $a_{1v}^2 a_{1v}^2 e_v^2 a_{1v}^0 e_v^0 a_{1v}^0$ nas faixas proibidas, de valência e condução, com relação às energias dos orbitais da $\mathfrak{G}_{Ga}^-$ isolada. Nas faixas proibida e de condução, os orbitais $e_v^2 a_{1v}^0 e_v^0$ (DBH) caracterizam o complexo. Dois elétrons não comparecem na configuração devido a inexistência da ligação As-Ga central.

Nos complexos MT_{Ga-As} ($MT = Co, Ni$ e Cu) os orbitais d dos MT hibridizam fracamente com os orbitais $e_v^2 a_{1v}^0 e_v^0$ da $\mathfrak{G}_{Ga-As}$, criando um campo repulsivo que aumenta as energias dos orbitais da $\mathfrak{G}_{Ga-As}$. Os orbitais $e_v^2 a_{1v}^0 e_v^0$ recebem $((Cu_{Ga-As})^0 - e_v^3 a_{1v}^0 e_v^0)$ ou cedem $((Co_{Ga-As})^0 - e_d^1 e_d^0 a_{1v}^0)$ elétrons para os MT, que introduzem um orbital d^{10} , com caráter atômico, no fundo da faixa de valência. Quanto maior a hibridização entre os orbitais da $\mathfrak{G}_{Ga-As}$ e os orbitais d dos MT, maiores as energias dos estados fundamentais dos complexos MT_{Ga-As} , dentro da faixa proibida, de forma que terão energias superiores às da $\mathfrak{G}_{Ga}$ (ou da $\mathfrak{G}_{Ga-As}$ próximas à da borda da faixa de valência). As energias dos estados fundamentais dos complexos MT_{Ga-As} são inferiores às do defeito isolado MT_{Ga} , com estado de carga de mesmo estado fundamental. A fraca hibridização é que determina o caráter das transições internas à configuração d observado experimentalmente.

Do ponto de vista da simetria, nos complexos relacionados a Co, o estado de carga positivo $(Co_{Ga-As})^+$ tem estado fundamental 1A_1 ($S = 0$) e é estável em simetria C_{3v} . O estado de carga neutro $(Co_{Ga-As})^0$ tem estado fundamental 2E ($S = 1/2$) e deve sofrer distorções JT fracas ou negligíveis, visto que o orbital ativo e_d^1 não tem caráter d puro, é muito delocalizado, o momento angular deve estar como que apagado e o centro deve se apresentar como que em simetria C_{3v} . O estado de carga negativo $(Co_{Ga-As})^-$ tem estado fundamental 3A_2 ($S = 1$) e o

duplamente negativo (Co_{Ga-As}^{--}) tem estado fundamental 4A_2 ou 4E ($S = 3/2$), todos estáveis em simetria C_{3v} .

Experimentalmente^(91,194,195), o complexo Co_{Ga-As} foi observado com estado fundamental 4A_2 ($S = 3/2$), que pode ser interpretado como uma configuração d^7 do estado de carga (Co_{Ga-As})⁰ (modelo do orbital d do MT), em baixo spin, ou como uma configuração $e_d^3 e_d^0 a_{1v}^0$ do estado de carga (Co_{Ga-As}^{--}), em alto spin. Nas medidas EPR⁽¹⁹⁵⁾ os autores observaram somente a transição $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ e a identificação foi feita por mera analogia com o Co_{Ga} isolado. Se o centro tiver spin $1/2$, ele deve ser o estado de carga (Co_{Ga-As})⁰ com configuração $e_d^1 e_d^0 a_{1v}^0 - ^2E$.

Nos complexos relacionado ao Ni, o estado de carga positivo (Ni_{Ga-As}^+) tem estado fundamental 2E ($S = 1/2$) as distorções JT são fracas ou negligíveis devido ao orbital ativo e_d^1 não ter caráter d puro e o centro se apresentará como que em simetria C_{3v} . Os estados de carga neutro (Ni_{Ga-As})⁰ e negativo (Ni_{Ga-As}^-) tem estados fundamentais 3A_2 ($S = 1$) e 4A_2 ou 4E ($S = 3/2$), respectivamente, e todos são estáveis em simetria C_{3v} .

O complexo (Ni_{Ga-As}) foi observado^(91,194,195) no estado de carga positivo (Ni_{Ga-As}^+), com estado fundamental 2E , que tanto pode ser atribuído a uma configuração d^9 (em baixo spin), como a uma configuração $e_d^1 e_d^0 a_{1v}^0 - ^2E$.

Enfim, nos complexos relacionados a Cu, o estado de carga duplamente positivo (Cu_{Ga-As}^{++}) tem estado fundamental 2E ($S = 1/2$) e os estados de carga positivo (Cu_{Ga-As}^+), neutro (Cu_{Ga-As})⁰ e negativo (Cu_{Ga-As}^-) têm estados fundamentais 3A_2 ($S = 1$), 4A_2 ou 4E ($S = 3/2$) e 3A_2 ou 3E ($S = 1$), respectivamente.

O complexo Cu_{Ga-As} não apresenta^(91,197-210) transições internas às configurações d, com os espectros OA e PL mostrando bandas largas e assimétricas como às características das fotoionizações de defeitos intrínsecos com carga delocalizada. Não existem atribuições para os estados fundamentais do complexo Cu_{Ga-As} .

5.3. Sumário e Conclusões

Os sistemas complexos GaAs:MT_{Ga}- ϑ_{As} (MT = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni e Cu) são descritos por dois modelos diferentes:

- os complexos GaAs:MT_{Ga}- ϑ_{As} (MT = V, Cr, Mn e Fe) são descritos por um modelo no qual o MT_{Ga} ($3d^N 4s^2$, N = 3, 4, 5 e 6 para MT = V, Cr, Mn e Fe, respectivamente) cede 3 elétrons ($s^2 d^1$) para a recomposição das ligações covalentes do MT_{Ga} com os átomos do cristal hospedeiro (como fazia o átomo de Ga que substituiu). Na faixa proibida, introduz orbitais e e t_2 com origem no orbital d^{N-1} do MT_{Ga}, desdobrado pelo campo Td ($e^2 t_2^0$ -V; $e^3 t_2^0$ -Cr; $e^4 t_2^0$ -Mn; $e^4 t_2^1$ -Fe). A ϑ_{As} introduz, nas faixas proibida e de valência, os orbitais $a_{1v}^2 t_{2v}^1$, gerados pela hibridização das ligações pendentes (DBH) nos 4 átomos primeiros vizinhos da vacância (MT e 3Ga), com a energia do orbital t_{2v}^1 , situada próxima à da borda da faixa de condução (doador). A presença da ϑ_{As} na primeira vizinhança do MT_{Ga} reduz a simetria local de Td para C_{3v} e desdobra os orbitais e e t_2 do MT_{Ga} em e , a_1 e e , e os orbitais a_{1v} e t_{2v} da ϑ_{As} em a_{1v} , e_v e a_{1v} . As ϑ_{As} (doadora) cede um elétron para os orbitais do MT_{Ga} (aceitador) e leva à configurações finais de um elétron $e^3 a_1^0 e^0$, $e^4 a_1^0 e^0$, $e^4 a_1^1 e^0$ e $e^4 a_1^2 e^0$ para os sistemas GaAs:MT_{Ga}- ϑ_{As} , com MT = V, Cr, Mn e Fe, respectivamente. Portanto, o complexo é do tipo doador-aceitador, onde as propriedades elétricas, magnéticas e óticas do complexo neutro ($MT_{Ga}-\vartheta_{As}$)⁰ são como as de um centro isolado em estado de carga negativo (MT_{Ga}^-), em simetria trigonal. As características do centro são governadas pela fraca interação covalente do orbital atômico $3d^{N-1}$ do MT com os átomos do cristal hospedeiro; pela ação do campo C_{3v} devido à presença da ϑ_{As} na primeira vizinhança do centro; pelo pequeno campo coulombiano atrativo devido a troca de carga entre a ϑ_{As} e o MT_{Ga}; e pela presença e proximidade, na faixa proibida, dos orbitais e_v e a_{1v} da ϑ_{As} .

A mistura entre os orbitais e , a_1 e e do MT_{Ga} e os orbitais e_v e a_{1v} da ϑ_{As} pode levar a estados fundamentais de muitos elétrons de baixo spin, principalmente nos estados de carga $(V_{Ga}-\vartheta_{As})^0$ e $(V_{Ga}-\vartheta_{As})^-$. Entretanto, o desdobramento pelo campo C_{3v} favorece, com relação aos centros MT_{Ga} isolados, os estados de alto-spin. Assim, estimamos por teoria de grupos, os estados fundamentais de muitos elétrons, em alto spin, que apresentamos na tabela 5.12. O estados de carga $(V_{Ga}-\vartheta_{As})^-$, $(Cr_{Ga}-\vartheta_{As})^0$, $(Mn_{Ga}-\vartheta_{As})^+$, $(Mn_{Ga}-\vartheta_{As})^-$ e $(Fe_{Ga}-\vartheta_{As})^0$, com estados fundamentais 5E ($S = 2$), devem apresentar distorções JT fracas ou negligíveis devido ao caráter híbrido dos orbitais ativos, o que leva ao apagamento do momento angular, e esses centros devem se apresentar como que em simetria C_{3v} . Os demais estados de carga são estáveis em simetria C_{3v} .

- os complexos $GaAs:MT_{Ga}-\vartheta_{As}$ ($MT = Co, Ni$ e Cu) são descritos por um modelo que associa um MT_{Ga} com uma divacância, $\vartheta_{Ga}-\vartheta_{As}$.

Na formação da divacância $\vartheta_{Ga}-\vartheta_{As}$, os orbitais pendentes, nos átomos primeiros vizinhos da $\vartheta_{Ga}(3As)$ e da $\vartheta_{As}(3Ga)$, se hibridizam dando origem a orbitais a_{1v} e e_v do tipo DBH. Nesse complexo, a retirada do Ga e do As remove 8 elétrons da valência e rompe 7 ligações (14 elétrons). Os 6 elétrons restantes ocupam os orbitais DBH, dando origem à configuração de um elétron $a_{1v}^2 a_{1v}^2 e_v^2 a_{1v}^0 e_v^0 a_{1v}^0$. Uma forma alternativa de descrever o centro é essa onde a ϑ_{As} (doadora) introduz estados $a_{1v}^2 t_{2v}^1$ na faixa proibida e a ϑ_{Ga} (aceitadora) introduz estados $a_{1v}^2 t_{2v}^3 a_{1v}^0$ nas faixas proibida e de valência. Como estão na primeira vizinhança, um do outro, a simetria local é reduzida de T_d para C_{3v} e um elétron é transferido da ϑ_{As} para a ϑ_{Ga} , como em um complexo tipo doador-aceitador. Dessa forma, o centro $(\vartheta_{Ga}-\vartheta_{As})^0$ tem as propriedades elétricas, magnéticas e óticas de uma vacância de Ga ionizada negativamente, ϑ_{Ga}^- , em simetria trigonal. As características físicas do centro são governadas pelas interações covalentes entre as ligações pendentes nos átomos

primeiros vizinhos da ϑ_{Ga} e da ϑ_{As} , pelo campo C_{3v} devido à presença da ϑ_{As} na primeira vizinhança da ϑ_{Ga} e pelo pequeno campo coulombiano atrativo devido à transferência de carga entre os sítios da ϑ_{As} e da ϑ_{Ga} .

Quando introduzimos o MT para formar o complexo $MT_{Ga-\vartheta_{As}}$, o orbital atômico 3d do MT desdobra-se em orbitais e e a_1 , que interagem muito pouco com os orbitais atômicos s e p dos átomos do cristal hospedeiro e situam-se no fundo da faixa de valência, mantendo o seu caráter d típico. O orbital atômico 4s do MT hibridiza com os orbitais atômicos s e p dos átomos do cristal hospedeiro, dando origem a um orbital a_1 , ligante e na faixa de valência, e a outro orbital a_1 , antiligante e na faixa de condução.

Na faixa proibida, os orbitais característicos são a_{1v} e e_v , do tipo DBH, típicos da divacância, $\vartheta_{Ga-\vartheta_{As}}$. Como os orbitais na faixa de valência, com origem no orbital atômico 3d do MT e desdobrados pelo campo C_{3v} , só comportam 10 elétrons e como a valência dos MT atômicos tem 9, 10 ou 11 elétrons (para Co, Ni e Cu, respectivamente), o centro se apresentará como uma $\vartheta_{Ga-\vartheta_{As}}$ positiva, neutra ou negativa, ou como uma ϑ_{Ga} neutra, negativa ou duplamente negativa (veja tabela 5.13), em simetria trigonal.

O complexo $Cu_{Ga-\vartheta_{As}}$, é o que melhor se ajusta a esse modelo. Já os complexos $Co_{Ga-\vartheta_{As}}$ e $Ni_{Ga-\vartheta_{As}}$, possuem orbitais na faixa proibida que apresentam um caráter intermediário entre os dos orbitais tipo d e os dos orbitais tipo DBH, com pequenas interações entre os orbitais atômicos 3d do MT e os orbitais atômicos s e p dos átomos do cristal hospedeiro. Na faixa de valência, encontramos vários orbitais de simetrias e e a_1 , com significativas concentrações de carga na esfera do MT_{Ga} mostrando, que nesses complexos, os orbitais na faixa de valência, com origem no MT não são puramente d e interagem (mais que no complexo $Cu_{Ga-\vartheta_{As}}$) com os orbitais s e p do hospedeiro. Acreditamos, assim, que essas misturas explicam o fato de tais centros ($Co_{Ga-\vartheta_{As}}$ e $Ni_{Ga-\vartheta_{As}}$) serem observados com estados fundamentais de baixo-spin e com espectro ótico característico de transições internas à configuração d do MT. O complexo $Cu_{Ga-\vartheta_{As}}$, por outro lado, apresenta espectro ótico característico das fotoionizações de um defeito intrínseco, como o que estimamos.

As propriedades elétricas, magnéticas e óticas dos complexos $GaAs:MT_{Ga}-\vartheta_{As}$ ($MT = Co, Ni$ e Cu) são determinadas pela interação entre os orbitais DBH, pela interação entre os orbitais atômicos 4s e 3d do MT com os orbitais atômicos s e p dos átomos do cristal hospedeiro e com os orbitais DBH da $\vartheta_{Ga}-\vartheta_{As}$, pelo campo C_{3v} e pelo campo coulombiano atrativo devido à transferência de carga entre os sítios do MT_{Ga} e da ϑ_{As} .

Concluindo, podemos dizer que nossos resultados, inéditos e pioneiros, estão em ótimo acordo com as observações experimentais. No caso do complexo $Cr_{Ga}-\vartheta_{As}$, nosso modelo é virtualmente idêntico ao proposto por *Vanen et al.*^(159,160) e *Kikoin e Fleurov*⁽²¹⁹⁾, usando o modelo do átomo embebido no campo do cristal, inferior ao EM-X α na qualidade dos resultados. Dessa forma, acreditamos que a metodologia apresentada é útil e eficiente para a análise da estrutura eletrônica de outros complexos de MT em simetria C_{3v} , tais como $MT_{Ga}-MT_{As}$, $MT_{Ga}-Si_{As}$, $MT_{Ga}-S_{As}$, $MT_{Ga}-Se_{As}$ e $MT_{Ga}-Te_{As}$, todos já observados experimentalmente⁽⁹¹⁾ e com grande impacto nas propriedades elétricas, magnéticas e óticas dos cristais de Arseneto de Gálio.

CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES GERAIS E PROPOSTAS DE CONTINUIDADE

O método EM-X α caracteriza-se por ser um método com baixo custo computacional e, graças a isso, é usado como um método precursor que analisa antes defeitos que só serão estudados mais tarde por técnicas, supostamente, mais poderosas. Suas limitações não são maiores ou menores do que as limitações das outras técnicas de cálculo de estrutura eletrônica⁽²²⁰⁾.

Com ele podemos determinar as interações entre defeitos entre defeitos e átomos do cristal hospedeiro; definir o caráter do defeito (se doador ou aceitador); calcular as posições relativas dos níveis de energia das transições ionização e seus espaçamentos (energias de *Mott-Hubbard*); e estimar os estados fundamentais (e seus spins) de muitos elétrons. Constitui, portanto, uma técnica poderosa para a modelagem de defeitos em semicondutores.

Nosso trabalho se orientou nesse ponto de vista e nele estudamos a estrutura eletrônica de defeitos complexos em cristais de GaAs. Esses defeitos introduzem níveis de energia, devidos às transições ionização e as internas à configuração, dentro da faixa proibida do cristal. São, portanto, importantes na definição das propriedades elétricas, magnéticas e óticas do material semicondutor. Apesar disso, são pouco compreendidos do ponto de vista experimental e quase não foram estudados teoricamente.

Para realizar nossos estudos, calculamos primeiro a estrutura eletrônica dos aglomerados de cristal perfeito: 26Td/I_{As}:3-5 14% menor, 26Td/I_{Ga}:2-4 15,5% menor (ambos na seção 3.3) e 36C_{3v}: 8-4 20% menor (na seção 3.4). Esses aglomerados foram usados para a comparação com os cálculos de estrutura eletrônica dos aglomerados do cristal com defeito, parte da metodologia aqui empregada. A saturação dos orbitais de superfície foi feita utilizando-se a esfera de *Watson*. Quando calculamos a estrutura eletrônica dos aglomerados de cristal perfeito, obtivemos um valor para a largura da faixa proibida inferior ao observados experimentalmente. Esse efeito é devido à natureza do tratamento das ligações pendentes na superfície do aglomerado e é marcante em cristais do tipo III-V devido à diferença de eletronegatividade entre os átomos que compõem o aglomerado. Também é agravado pelo fato de termos, nos aglomerados desse trabalho, átomos de

espécies diferentes na região da superfície. A competição por carga, entre os átomos do aglomerado, provoca maior ou menor carga nas diferentes regiões do aglomerado, tem como consequência a redução da repulsão entre orbitais ligantes e antiligantes e, portanto, a diminuição da largura da faixa proibida. Como a ionicidade de uma ligação depende do comprimento da ligação, reduzimos a distância de ligação entre alguns átomos da superfície do aglomerado e, com isso, ajustamos a largura da faixa proibida calculada à medida experimentalmente.

A comparação com cálculos de aglomerados semelhantes mostrou que o método gerou aglomerados que descrevem adequadamente o cristal de GaAs. Os aglomerados estudados permitem o cálculo da estrutura eletrônica de defeitos complexos do tipo intersticial-substitucional e substitucional-substitucional. Foram obtidos pela primeira vez em nosso trabalho e constituem um avanço significativo no estudo da estrutura eletrônica dos defeitos complexos que, até agora, devido à problemas de metodologia, não tinham uma técnica adequada de cálculo.

Para testar a metodologia e para contribuir com a modelagem de defeitos complexos em GaAs, calculamos a estrutura eletrônica de uma série de complexos em diferentes estados de carga. Os complexos estudados abrangem uma grande variedade de tipos de impurezas, geometrias e de tipos de interações entre defeitos e entre defeitos e rede cristalina.

i) DEFEITOS DO TIPO SP-LIGADOS:

O defeito B_{As} e o complexo $B_{As}-Si_{Ga}$ (seções 4.2.1 e 4.2.2, respectivamente) são do tipo sp-ligado, onde a impureza substitucional recompõe as ligações covalentes, do átomo que substitui, com os átomos do cristal hospedeiro.

No defeito B_{As} , o boro (s^2p^1) tem dois elétrons de valência a menos que o As (s^2p^3) que substitui e comporta-se como um duplo aceitador profundo. Quando o defeito é ionizado, aproximando seu número de elétrons de valência do número de elétrons de valência do As, seus estados eletrônicos ficam com carga mais distribuída, mudando o caráter dos níveis do defeito de p-atômico para o de uma ligação covalente, s^2p^2 . Esse defeito tem seus estados de carga com mais elétrons (B_{As}^{--}) mais estabilizados que os estados de carga com menos elétrons (B_{As}^0) e, portanto, as

energias das transições ionização ($--/-$) são inferiores às energias das transições ionização ($-/0$); o centro é do tipo U-negativo. A observação desse comportamento foi obtida com a introdução do desdobramento por "exchange", um procedimento impreciso, mas que nesse problema foi útil na modelagem do defeito.

Nossos resultados são compatíveis com as observações experimentais^(50,53,54,56,74,75,78,87,90) e com cálculos teóricos^(88,89) recentes.

No complexo $B_{As}-Si_{Ga}$, o Si_{Ga} na primeira vizinhança reduz a simetria local de T_d para C_{3v} e cede um elétron (o Si_{Ga} é um doador raso) aos níveis do B_{As} . O complexo, portanto, é do tipo doador-aceitador, o defeito é um aceitador simples que comporta-se como um B_{As}^- (ionizado negativamente), com seus níveis desdobrados pelo campo C_{3v} e perturbados pela pequena atração coulombiana devida à transferência de carga entre sítios do aglomerado. As energias das transições ionização são inferiores às das transições equivalentes do defeito isolado, o espaçamento entre essas energias é menor (em comparação com o defeito isolado) e o defeito é do tipo U-negativo ou zero.

Não existe uma identificação positiva dos níveis do complexo $B_{As}-Si_{Ga}$ (apesar da sua identificação pela técnica LVM^(47,66)) e acreditamos que sua presença deve ser observada pela ação compensadora de defeitos e impurezas doadoras.

ii) DEFEITOS QUE INTERAGEM FRACAMENTE COM A REDE CRISTALINA

O defeito B_{IGa} e o complexo $B_{IGa}-Si_{Ga}$ (seções 4.3.1 e 4.3.2, respectivamente) são defeitos que interagem fracamente com a rede cristalina.

No defeito B_{IGa} , o boro intersticial interage fracamente e covalentemente com os átomos do cristal hospedeiro até a 3ª vizinhança. Como essa interação é fraca, o defeito introduz níveis orbitais do boro atômico nas faixas proibidas e de valência, desdobrados pelo campo C_{3v} do sítio local. Esses orbitais são pouco misturados com os orbitais s e p dos átomos do cristal hospedeiro e têm sua carga quase toda localizada na esfera do B_{IGa} . O defeito comporta-se como um doador simples profundo, com as energias das transições ionização na metade superior da faixa

proibida. As energias das transições ionização são mais espaçadas que as do defeito B_{As} e do complexo $B_{As}-Si_{Ga}$; o centro é do tipo U-positivo.

O complexo $B_{I_{Ga}}-Si_{Ga}$ é do tipo doador-aceitador. O Si_{Ga} na primeira vizinhança do $B_{I_{Ga}}$, reduz a simetria local de Td para C_{3v} e, como é um doador raso, cede um elétron para os orbitais do $B_{I_{Ga}}$. Assim, o complexo $B_{I_{Ga}}-Si_{Ga}$ comporta-se como um $B_{I_{Ga}}^-$, ionizado negativamente, com seus estados desdobrados pelo campo C_{3v} , perturbados pela pequena interação covalente com os átomos vizinhos e pela fraca atração coulombiana devida à transferência de carga entre sítios do aglomerado. As energias das transições ionização do complexo são inferiores às energias das transições equivalentes do defeito isolado e apesar dos níveis de energia do complexo terem sua carga mais distribuída, as energias das transições ionização do complexo são mais espaçadas que as do defeito isolado $B_{I_{Ga}}$ devido ao desdobramento pelo campo C_{3v} . O centro é um duplo doador profundo com energias na metade superior da faixa proibida (ou próxima a ela) e do tipo U-positivo.

iii) DEFEITOS DO TIPO d DE METAL DE TRANSIÇÃO:

Complexos $GaAs:MT_{Ga}-\vartheta_{As}$ ($MT = V, Cr, Mn$ e Fe) são descritos por um modelo onde os orbitais característicos, na faixa proibida, são do tipo d do MT_{Ga} . Nesse modelo, o MT_{Ga} ($3d^N 4s^2$ - $N = 3, 4, 5$ e 6 para $MT = V, Cr, Mn$ e Fe , respectivamente) cede três elétrons para a recomposição das ligações covalentes com os As primeiros vizinhos e um introduz um orbital d^{N-1} na faixa proibida. Esse orbital d^{N-1} mistura-se muito pouco com os orbitais s e p dos átomos do cristal hospedeiro e é desdobrado pelo campo Td do sítio. A presença da ϑ_{As} na primeira vizinhança reduz a simetria local para C_{3v} ; como a ϑ_{As} é doadora, ela cede um elétron para os orbitais d^{N-1} do MT_{Ga} e introduz os orbitais e_v e a_{1v} (DBH), com energias próximas e superiores às do MT_{Ga} , na faixa proibida. Portanto, o complexo neutro, $(MT_{Ga}-\vartheta_{As})^0$, comporta-se como o defeito isolado, ionizado negativamente, MT_{Ga}^- , perturbado pela fraca interação covalente entre os orbitais d^N e os orbitais s e p dos átomos do cristal hospedeiro, pela pequena atração coulombiana devida à transferência de carga entre sítios do aglomerado, pela presença e proximidade dos orbitais e_v e a_{1v} da

ϑ_{As} , em simetria trigonal. As energias das transições ionização do complexo serão inferiores às energias das transições ionização equivalentes do defeito isolado.

O forte desdobramento por "exchange" mistura os orbitais tipo d do MT_{Ga} e, junto com o desdobramento pelo campo C_{3v} , favorece um modelo onde todos os estados de carga possuem estados fundamentais de muitos elétrons em alto spin. A mistura entre os orbitais (e , a_1 e e) do MT_{Ga} e (a_{1v} e e_v) da ϑ_{As} pode levar a estados de baixo spin, principalmente nos estados de carga $(V_{Ga}-\vartheta_{As})^0$ e $(V_{Ga}-\vartheta_{As})^-$.

Do ponto de vista da geometria, apenas os estados de carga $(V_{Ga}-\vartheta_{As})^-$, $(Cr_{Ga}-\vartheta_{As})^0$, $(Mn_{Ga}-\vartheta_{As})^+$, $(Mn_{Ga}-\vartheta_{As})^-$ e $(Fe_{Ga}-\vartheta_{As})^0$, com estados fundamentais $^5E(S = 2)$, devem sofrer distorções JT. Como os orbitais d^N característicos são misturados com os orbitais s e p dos átomos do cristal hospedeiro, essas distorções devem ser fracas ou negligíveis e os centros devem se apresentar como que em simetria C_{3v} .

A comparação com as observações experimentais^(125, 158-171, 177-182) mostrou que o estado fundamental de muitos elétrons estimado para o complexo $(V_{Ga}-\vartheta_{As})^0$, $^4A_1(S = 3/2)$, era idêntido ao observado. Para o complexo $(Cr_{Ga}-\vartheta_{As})^0$ estimamos que o estado fundamental era $^5E(S = 2)$, como o observado. Para esse complexo também existe um cálculo teórico realizado por Kikoin *et al.*^(159-160,219), com resultados virtualmente idênticos aos nossos. O complexo $(Mn_{Ga}-\vartheta_{As})^0$ tem estado fundamental $^6A_1(S = 5/2)$, como o que foi observado experimentalmente. Enfim, não existem observações experimentais do estado fundamental complexo $Fe_{Ga}-\vartheta_{As}$.

iv) DEFEITOS TIPO DIVACÂNCIA (DBH):

Os complexos $GaAs:MT_{Ga}-\vartheta_{As}$ ($MT = Co, Ni$ e Cu) são descritos por um modelo onde os orbitais característicos, na faixa proibida, são do tipo híbridos de ligações pendentes (DBH) de uma divacância $(\vartheta_{Ga}-\vartheta_{As})$.

A divacância introduz orbitais $a_{1v}^2 a_{1v}^2 e_v^2 a_{1v}^0 e_v^0 a_{1v}^0$ nas faixas proibida, de valência e de condução como os de uma vacância de gálio, ionizada negativamente, ϑ_{Ga}^- , e de uma vacância de arsênio, ionizada positivamente, ϑ_{As}^+ . Assim, a $(\vartheta_{Ga}-\vartheta_{As})^0$ apresenta-se como uma ϑ_{Ga}^- , em

simetria trigonal e com suas energias perturbadas pela fraca atração coulombiana devida à transferência de cargas entre sítios do aglomerado. As energias das transições ionização do complexo $(\mathfrak{G}_{\text{Ga}}-\mathfrak{G}_{\text{As}})^0$, serão inferiores às energias das transições ionização equivalentes do defeito isolado $\mathfrak{G}_{\text{Ga}}^-$. A divacância deve ser estável em simetria C_{3v} nos estados de carga duplamente negativo e neutro. O estado de carga negativo deve ser instável em simetria C_{3v} . o complexo deve apresentar-se preferencialmente no estado de carga duplamente negativo com as energias das transições ionização próximas às do topo da faixa de valência.

No complexo $\text{Cu}_{\text{Ga}}-\mathfrak{G}_{\text{As}}$ as interações covalentes, entre os orbitais $3d^9 4s^2$ do Cu_{Ga} e os orbitais s e p dos átomos do cristal hospedeiro, são muito fracas. O orbital 3d é desdobrado pelo campo C_{3v} e situa-se no fundo da faixa de valência, pouco misturado e com sua carga localizada na esfera do Cu_{Ga} , como um orbital d atômico. O orbital 4s tem uma interação mais forte com os orbitais do cristal hospedeiro e gera um orbital a_1 ligante e outro a_1 antiligante. Como os orbitais criados pela introdução do Cu só comportam 10 elétrons e como a introdução do Cu compreende a introdução de 11 elétrons, um elétron do Cu é transferido para os orbitais da $\mathfrak{G}_{\text{Ga}}-\mathfrak{G}_{\text{As}}$, na faixa proibida. Dessa forma, o complexo $(\text{Cu}_{\text{Ga}}-\mathfrak{G}_{\text{As}})^0$ comporta-se como uma divacância ionizada negativamente, $(\mathfrak{G}_{\text{Ga}}-\mathfrak{G}_{\text{As}})^-$, ou como uma vacância de gálio ionizada negativamente duas vezes, $\mathfrak{G}_{\text{Ga}}^{--}$, perturbada pela interação covalente entre os orbitais $3d^9 4s^2$ do Cu_{Ga} , os orbitais s e p dos átomos do cristal hospedeiro e os orbitais DBH da divacância, pela pequena atração coulombiana devida à transferência de carga entre sítios do aglomerado e em simetria C_{3v} .

Como os estados de carga do complexo $\text{Cu}_{\text{Ga}}-\mathfrak{G}_{\text{As}}$ tem níveis de energia característicos, na faixa proibida, do tipo DBH, as distorções JT serão desprezíveis, se existirem, e o complexo se apresentará como que em simetria C_{3v} .

Os complexos $\text{Co}_{\text{Ga}}-\mathfrak{G}_{\text{As}}$ e $\text{Ni}_{\text{Ga}}-\mathfrak{G}_{\text{As}}$ apresentam características intermediárias entre às dos complexos $\text{Mn}_{\text{Ga}}-\mathfrak{G}_{\text{As}}$ e $\text{Cu}_{\text{Ga}}-\mathfrak{G}_{\text{As}}$.

O complexo $\text{Co}_{\text{Ga}}-\mathfrak{G}_{\text{As}}$ introduz orbitais $a_{1v}^2 a_{1v}^2 e_d^1 e_d^0 a_{1v}^0 a_{1v}^0$ nas faixas proibida, de valência e de condução. Na faixa de valência também introduz vários orbitais a_1 e e bastante misturados com os orbitais s e p dos átomos do cristal hospedeiro. O complexo neutro $(\text{Co}_{\text{Ga}}-\mathfrak{G}_{\text{As}})^0$

comporta-se como uma divacância ionizada positivamente, $(\vartheta_{\text{Ga}}-\vartheta_{\text{As}})^+$, ou uma vacância de gálio neutra, ϑ_{Ga}^0 , perturbada pela interação covalente entre os orbitais $3d^7 4s^2$ do Co_{Ga} , os orbitais s e p dos átomos do cristal hospedeiro e os orbitais DBH da divacância, pela pequena atração coulombiana devida à transferência de carga entre sítios do aglomerado e em simetria C_{3v} .

O estado de carga neutro $(\text{Co}_{\text{Ga}}-\vartheta_{\text{As}})^0$, com estado fundamental $^2E(S = 1/2)$ o estado de carga duplamente negativo $(\text{Co}_{\text{Ga}}-\vartheta_{\text{As}})^{--}$, com estado fundamental 4E , podem sofrer distorções JT, que acreditamos sejam negligenciáveis, e o complexo deve se apresentar como que em simetria C_{3v} .

Já o complexo $\text{Ni}_{\text{Ga}}-\vartheta_{\text{As}}$ introduz orbitais $a_{1v}^2 a_{1v}^2 e_d^2 e_d^0 a_{1v}^0 a_{1v}^0$, nas faixas proibida, de valência e condução. Na faixa de valência também introduz vários orbitais a_1 e e bastante misturados com os orbitais s e p dos átomos do cristal hospedeiro. No complexo $\text{Ni}_{\text{Ga}}-\vartheta_{\text{As}}$ as misturas são menores do que no $\text{Co}_{\text{Ga}}-\vartheta_{\text{As}}$. O complexo neutro $(\text{Ni}_{\text{Ga}}-\vartheta_{\text{As}})^0$ comporta-se como uma divacância neutra $(\vartheta_{\text{Ga}}-\vartheta_{\text{As}})^0$ ou como uma vacância de gálio ionizada negativamente, ϑ_{Ga}^- , perturbada pela interação covalente entre os orbitais $3d^8 4s^2$ do Ni_{Ga} , os orbitais s e p dos átomos do cristal hospedeiro e os orbitais DBH da divacância, pela pequena atração coulombiana devida à transferência de carga entre sítios do aglomerado e em simetria C_{3v} .

O estado de carga $(\text{Ni}_{\text{Ga}}-\vartheta_{\text{As}})^+$, com estado fundamental $^2E(S = 1/2)$ e o estado de carga negativo $(\text{Ni}_{\text{Ga}}-\vartheta_{\text{As}})^-$, com estado fundamental 4E , podem apresentar distorções JT, que devem ser pequenas e o complexo deve se apresentar como que em simetria C_{3v} .

Como é a interação covalente que empurra os níveis da $\vartheta_{\text{Ga}}-\vartheta_{\text{As}}$ para dentro da faixa proibida, quanto maior essa interação, maiores as energias das transições ionização dentro da faixa proibida e, nos complexos descritos por esse modelo, as energias das transições ionização serão sempre superiores às energias das transições ionização da divacância, $\vartheta_{\text{Ga}}-\vartheta_{\text{As}}$, ou da vacância de gálio ϑ_{Ga} . Devido ao campo C_{3v} e à transferência de carga entre sítios do complexo, a energia do estado fundamental do complexo será inferior à energia do estado fundamental equivalente do centro isolado.

Experimentalmente^(91,194,195,197-210), observa-se que os complexos $\text{Co}_{\text{Ga}}-\text{As}$ e $\text{Ni}_{\text{Ga}}-\text{As}$ e os defeitos isolados Co_{Ga} e Ni_{Ga} apresentam transições internas às configurações d, o complexo $\text{Cu}_{\text{Ga}}-\text{As}$ e o defeito Cu_{Ga} , no entanto, só apresentam transições ionização. No nosso modelo propomos que o caráter d do centro (como as transições internas sugerem) é devido às misturas entre os orbitais. Assim, os complexos $\text{Co}_{\text{Ga}}-\text{As}$ e $\text{Ni}_{\text{Ga}}-\text{As}$ ainda apresentam as transições internas porque seus orbitais característicos DBH apresentam pequenas misturas como os orbitais d do MT. O complexo $\text{Cu}_{\text{Ga}}-\text{As}$ tem orbitais DBH puros e por isso não apresenta as transições internas. Na comparação com os resultados experimentais demonstramos que os estados fundamentais de muitos elétrons observados podiam ser atribuídos a estados de carga descritos por um modelo com orbitais DBH pouco misturados com o orbital d do MT. Assim, nossos resultados para os estados de carga $(\text{Co}_{\text{Ga}}-\text{As})^0$, $^2\text{E}(S = 1/2)$, e $(\text{Ni}_{\text{Ga}}-\text{As})^+$, $^2\text{E}(S = 1/2)$, são compatíveis com as observações experimentais^(91,194,195). Não existe determinação experimental do estado fundamental do $\text{Cu}_{\text{Ga}}-\text{As}$.

Podemos dizer, enfim, que nossos resultados, inéditos e pioneiros, constituem uma pedra fundamental na descrição dos complexos estudados. Com eles será possível avançar, de forma significativa a descrição de tais defeitos e compreender quais os papéis que desempenham nas propriedades do material semiconductor.

Queremos deixar aqui várias propostas para a continuidade da modelagem de defeitos complexos em cristal de GaAs.

Em primeiro lugar, queremos lembrar que os complexos aqui estudados não são os únicos possíveis ou observados. Os complexos $\text{B}_{\text{As}}-\text{Si}_{\text{Ga}}$, $\text{B}_{\text{As}}-\text{Se}_{\text{Ga}}$ e $\text{B}_{\text{As}}-\text{Te}_{\text{Ga}}$, por exemplo, só foram observados por LVM^(47,66). O cálculo de suas estruturas eletrônicas deve fornecer dados adicionais com relação às tendências químicas desses complexos. Na literatura^(44,46,47,63,73) também existem observações de complexos de boro envolvendo interstícios em geometrias exóticas e que valem um bom estudo. Com relação aos metais de transição, também foram observados⁽⁹¹⁾ complexos $\text{MT}_{\text{Ga}}-\text{MT}_{\text{As}}$, $\text{MT}_{\text{Ga}}-\text{Si}_{\text{As}}$, $\text{MT}_{\text{Ga}}-\text{S}_{\text{As}}$, $\text{MT}_{\text{Ga}}-\text{Se}_{\text{As}}$ e $\text{MT}_{\text{Ga}}-\text{Te}_{\text{As}}$. Uma análise

qualitativa e quantitativa, cuidadosa, das interações entre defeitos e entre defeitos e rede cristalina deve fornecer resultados interessantes, fundamentais para a descrição dos defeitos.

O cálculo das estruturas de multipletos é extremamente importante e em todos os defeitos estudados os espectros óticos das transições internas às configurações são abundantes, constituindo uma importante fonte de informação. Enfim, para a análise dos espectros óticos seria muito importante ter as probabilidades de transição por dipolo elétrico (ou força de oscilador) e as regras de seleção.

As relaxações da rede, simétricas e JT (estáticas e dinâmicas) são sempre importantes. Da mesma forma, o cálculo das energias totais das configurações e estados de carga renderá valiosas informações sobre a estabilidade dos centros e sobre os modos LVM (tão estudados nos defeitos relacionados a boro).

Temos consciência das dificuldades que envolvem o desenvolvimento das propostas que apresentamos, mas elas são fundamentais para a descrição precisa dos defeitos em semicondutores.

REFERÊNCIAS

- 1- Khon, W., Luttinger, J.M., *Phys.Rev.* **98**, 915 (1955).
- 2- Khon, W., *Phys.Rev.* **105**, 509 (1957).
- 3- Hennel, A.M., *Acta Phys.Pol.* **A79(1)**, 15 (1991).
- 4- DeLeo, G.G., Fowler, W.B., *Phys.Rev.* **B31**, 6861 (1985); *Phys. Rev. Lett.* **56**, 402 (1986).
- 5- DeLeo, G.G., Fowler, W.B., Watkins, G.D.; *Phys. Rev.* **B29**, 1819 (1984); 3193 (1984).
- 6- DeLeo, G.G., Dorogi, M.J., Fowler, W.B.; *Phys. Rev.* **B38**, 7520 (1988).
- 7- Amore-Bonapasta, A., Lapicciarella, A., Tomassini, N., Capizzi, M.; *Phys. Rev.* **B36**, 6228 (1987); *Phys. Rev.* **B39**, 12630 (1989).
- 8- Estreicher, S.K., Throckmorton, L., Marynick, D.S.; *Phys. Rev.* **B39**, 13241 (1989).
- 9- Assali, L.V.C., Leite, J.R.; *Phys. Rev. Lett.* **55**, 980 (1985); *Phys. Rev. Lett.* **56**, 403 (1986).
- 10- Orellana, W.M. Assali, L.V.C.; *Mat. Sci. Forum* **143-147**, 775 (1994).
- 11- Assali, L.V.C., Leite, J.R.; *Phys. Rev.* **B36**, 1296 (1987).
- 12- Picket, W.E., Cohen, M.L., Kittel, C.; *Phys. Rev.* **B20**, 5050 (1979).
- 13- Van De Walle, C.G., Denteneer, P.J.H., Bar-Yam, Y., Pantelides, S.T.; *Phys. Rev.* **B39**, 10791 (1989).
- 14- Denteneer, P.J.H., Van De Walle, C.G., Pantelides, S.T.; *Phys. Rev. Lett.* **41**, 3885 (1990).
- 15- Sugino, O., Oshiyama, A.; *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1858 (1992).
- 16- Dal Pino Jr., A., Rappe, A.M., Joannopoulos, J.D.; *Phys. Rev.* **B47**, 12554 (1993).
- 17- Déak, P., Snyder, L.C.; *Phys. Rev.* **B36**, 9619 (1987).
- 18- Pantelides, S.T.; *Rev. Mod. Phys.* **50**, 797 (1978).

-
- 19- Willians, A.R., Feibelman, P.J., Lang, N.D.; *Phys. Rev.* **B26**, 5433 (1982).
 - 20- Katayama-Yoshida, H., Shindo, K.; *Phys. Rev. Lett.* **51**, 207 (1983).
 - 21- Rodrigues, C.O., Jaros, M., Brand, S.; *Solid State Commun.* **31**, 43 (1979).
 - 22- Johnson, K.H.; *J. Chem. Phys.* **45**, 3085 (1966); *Int. J. Quant. Chem.* **51**, 361 (1967); *Anal. Rev. Chem.* **26**, 39 (1975).
 - 23- Smith Jr., F.C., Johnson, K.H.; *Phys. Rev. Lett.* **22**, 1168 (1969).
 - 24- Fazzio, A., Leite, J.R., De Siqueira, M.L.; *J. Phys.* **C12**, 513 (1979); *J. Phys.* **C12**, 3469 (1979).
 - 25- Schwarz, K.; *Phys. Rev.* **B5**, 2466 (1972).
 - 26- Fazzio, A., Leite, J.R.; *Phys. Rev.* **B21**, 4710 (1980).
 - 27- Hemstreet, A.; *Solid State Commun.* **31**, 461 (1979).
 - 28- Dal Pino Jr., A., Fazzio, A., Leite, J.R.; *Solid State Commun.* **44**, 369 (1982).
 - 29- Scolfaro, L.M.R., Fazzio, A.; *Phys. Rev.* **B36**, 7542 (1987).
 - 30- Newman, R.C., "Imperfections in III/V Materials", ed. E.R. Weber, in series "Semiconductors and Semimetals", vol. 38, Academic Press, New York, 118 (1993).
 - 31- Herman, F., Skillman, S., "Atomic Structure Calculations", Prentice Hall, New Jersey, (1963).
 - 32- Arfken, G., "Mathematical Methods for Physicists", Academic Press, New York, (1970).
 - 33- Slater, J.C., "Quantum Theory of Molecules and Solids", vol. 4, MacGraw-Hill, New York, (1974).
 - 34- Messmer, R.P., Watkins, G.D.; *Phys. Rev. Lett.* **25**, 657 (1970).
 - 35- Fazzio, A., "Modelo Molecular para Sólidos Covalentes", Tese de Doutorado, IFUSP, (1978).
 - 36- Landolt-Börnstein, "Physics of Group IV Elements and III-V Compounds, vol. 17a, ed. O. Madelung, Springer-Verlag, Berlin (1982).

-
- 37- Ashcroft, N.W., Mermin, N.D., "Solid State Physics", Holt, Rinehart, Winston, New York, (1976).
 - 38- Tinkham, M.; "Group Theory and Quantum Mechanics", MacGraw-Hill, New York (1964).
 - 39- Scolfaro, L.M.R.; "Impurezas Intersticiais de Metais de Transição em GaAs", Tese de Doutorado, IFUSP, (1988).
 - 40- Hopkins, C.G., Deline, V.R., Blattner, R.J., Evans Jr., C.A., Magee, T.J.; *Appl. Phys. Lett.* **36(12)**, 989 (1980).
 - 41- Thompson, F., Newman, R.C.; *J. Phys. C: Solid State Phys.* **5**, 1999 (1972).
 - 42- Wilson, J., Sealy, B.J., Gwillian, R.M.; *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research* **B62**, 361 (1992).
 - 43- Nadella, R.K., Vellanki, J., Rao, M.V.; *J. Appl. Phys.* **72(6)**, 2176 (1992).
 - 44- Maguire, J., Newman, R.C., Grant, I., Rumsby, D., Ware, R.M.; *J. Phys.* **D18**, 2029 (1985).
 - 45- Newman, R.C., Thompson, F., Hyliands, M., Peart, R.F.; *Solid State Commun.* **10**, 505 (1972).
 - 46- Brozel, M.R., Newman, R.C.; *J. Phys. C: Solid State Phys.* **11**, 3135 (1978).
 - 47- Morrison, S.R., Newman, R.C., Thompson, F.; *J. Phys. C: Solid State Phys.* **7**, 633 (1974).
 - 48- Addinall, R., Newman, R.C., Okada, Y., Orito, F.; *Semicond. Sci. Technol.* **7**, 1306 (1992).
 - 49- Alt, H.Ch., Maier, M.; *Semicond. Sci. Technol.* **6**, 343 (1991).
 - 50- Jones, R., Öberg, S.; *Semicond. Sci. Technol.* **7**, 429 (1992).
 - 51- Brierley, S.K., Hendriks, H.T., Hoke, W.E., Lemonias, P.J., Weir, D.G.; *Appl. Phys. Lett.* **63(6)**, 812 (1993).
 - 52- Roos, G., Schöner, A., Pensl, G., Wagner, J., Meyer, B.K., Newman, R.C.; *J. Appl. Phys.* **69(3)**, 1454 (1991).
 - 53- Moore, W.J., Hawkins, R.L., Shanabrook, B.V.; *Physica* **146B**, 65 (1987).

-
- 54- Fischer, D.W., Yu, P.W.; *J. Appl. Phys.* **59(6)**, 1952 (1986).
 - 55- Shanabrook, B.V., Moore, W.J., Bishop, S.G.; *Phys. Rev.* **B33(8)**, 5943 (1986).
 - 56- Bishop, S.G., Shanabrook, B.V., Moore, W.J.; *J. Appl. Phys.* **56(6)**, 1785 (1984).
 - 57- Yu, P.W., Reynolds, D.C.; *J. Appl. Phys.* **53(2)**, 1263 (1982).
 - 58- Elliott, K.R.; *J. Appl. Phys.* **55(10)**, 3856 (1984).
 - 59- Elliott, K.R.; *Appl. Phys. Lett.* **42(3)**, 274 (1984).
 - 60- Yu, P.W., Mitchel, W.C., Mier, M.G., Li, S.S., Wang, W.L.; *Appl. Phys. Lett.* **41(6)**, 532 (1982).
 - 61- Ta, L.B., Hobgood, H.M., Thomas, R.N.; *Appl. Phys. Lett.* **41(11)**, 1091 (1982).
 - 62- Elliott, K.R., Holmes, D.E., Chen, R.T., Kirkpatrick, C.G.; *Appl. Phys. Lett.* **40(10)**, 898 (1982).
 - 63- Martin, G.M., Secordel, P., Venger, C.; *J. Appl. Phys.* **53(12)**, 8706 (1982).
 - 64- Murray, R., Newman, R.C., Woodhead, J.; *Semicond. Sci. Technol.* **2**, 399 (1987).
 - 65- Moore, W.J., Shanabrook, B.V., Kennedy, T.A.; *Solid State Commun.* **53**, 957 (1985).
 - 66- Newman, R.C.; *Festkörperprobleme - Adv. Solid St. Phys.* **25**, 605 (1985).
 - 67- Angress, J.F., Gledhill, G.A., Newman, R.C.; *J. Phys. Chem. Sol.* **41**, 341 (1980).
 - 68- Dobrilla, P.; *J. Appl. Phys.* **64(12)**, 6767 (1988).
 - 69- Burd, M.R., Braunstein, R.; *J. Phys. Chem. Sol.* **49(7)**, 731 (1988).
 - 70- Martin, G.M., Mitonneau, A., Mircea, A.; *Electronics Letters* **13(7)**, 191 (1977).
 - 71- Mitonneau, A., Martin, G.M., Mircea, A.; *Electronics Letters* **13(22)**, 666 (1977).
 - 72- Addinall, R., Newman, R.C., Ferguson, I.T., Mohades-Kassai, A., Brozel, M.R., Sharma, V.K.M., McPhail, D., Sangster, M.J.L.; *Mat. Sci. Forum* **83-87**, 1027 (1992).

-
- 73- Woodhead, J., Newman, R.C., Grant, I., Rumsby, D., Ware, R.M.; *J. Phys. C: Solid State Phys.* **16**, 5523 (1983).
 - 74- Moore, W.J., Hawkins, R.L.; *J. Appl. Phys.* **63(12)**, 5699 (1988).
 - 75- Addinall, R., Newman, R.C.; *Semicond. Sci. Technol.* **7**, 1005 (1992).
 - 76- Luncun, W., Jinzhi, L., Bin, L.; *Nucl. Instr. and Meth.* **B72**, 457 (1992).
 - 77- Suezawa, M., Sumino, K.; *Publicação privada*, (1992).
 - 78- Suezawa, M., Sumino, K.; *Mat. Sci. Forum* **117-118**, 357 (1993).
 - 79- Woodhead, J., Newman, R.C.; *J. Phys. C: Solid State Phys.* **14**, L345 (1981).
 - 80- Suezawa, M., Kasuya, A., Nishina, Y., Sumino, K.; *J. Appl. Phys.* **73(6)**, 3035 (1993).
 - 81- Chen, R.T., Rana, V., Spitzer, W.G.; *J. Appl. Phys.* **51(3)**, 1532 (1980).
 - 82- Newman, R.C., Woodhead, J.; *J. Phys. C: Solid State Phys.* **17**, 1405 (1984).
 - 83- Morrow, R.A.; *J. Appl. Phys.* **64(4)**, 1889 (1988).
 - 84- Gledhill, G.A., Newman, R.C., Woodhead, J.; *J. Phys. C: Solid State Phys.* **17**, L301 (1984).
 - 85- Dwilinski, R., Palczewska, M., Kaczor, P., Korona, K.; *Acta Phys. Pol.* **A82**, 613 (1992).
 - 86- Kaufmann, U., Baeumler, M., Windscheif, J., Wilkening, W.; *Appl. Phys. Lett.* **49(19)**, 1254 (1986).
 - 87- Suezawa, M., Sumino, K.; *J. Appl. Phys.* **73(2)**, 992 (1993).
 - 88- Zhang, S.B., Chadi, D.J.; *Phys. Rev. Lett* **64(15)**, 1789 (1990).
 - 89- Jones, R., Öberg, S.; *Semicond. Sci. Technol.* **6**, 1093 (1991).
 - 90- Addinall, R., Newman, R.C., Götz, W., Roos, G., Pensl, G., Hope, D.A.; *Mat. Sci. Forum* **65-66**, 175 (1990).

-
- 91- Hennel, A.M.; "Imperfections in III/V Materials", in series "Semiconductors and Semimetals", ed. E. Weber, Academic Press, New York, Vol. 38, 189 (1993).
 - 92- Hennel, A.M.; *Acta Phys. Pol* **A79(1)**, 15 (1991).
 - 93- Clerjaud, B.; *J. Phys. C: Solid State Phys.* **18**, 3615 (1985).
 - 94- Milnes, A.G.; *Adv. Electron. Electron Phys.* **61**, 63 (1983).
 - 95- Kaufmann, U., Schneider, J.; *Festkörperprobleme - Adv. Solid St. Phys.* **20**, 87 (1980).
 - 96- Kaufmann, U. Schneider, J.; *Adv. Electron. Electron Phys.* **58**, 81 (1982).
 - 97- Allen, J.W.; "Deep Centers in Semiconductors", ed. S.T. Pantelides, Gordon and Breach Science Publ., New York, 2^a ed. 627 (1992).
 - 98- Bishop, S.G.; "Deep Centers in Semiconductors", ed. S.T. Pantelides, Gordon and Breach Science Publ., New York, 2^a ed. 667 (1992).
 - 99- Zunger, A.; *Ann. Rev. Mater. Sci.* **15**, 411 (1985).
 - 100- Zunger, A.; "Solid State Physics", ed. H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull, Academic Press, New York, Vol. 39, 275 (1986).
 - 101- Bates, C.A., Stevens, K.W.H.; *Rep. Prog. Phys.* **49**, 783 (1986).
 - 102- Lang, D.V.; *J. Appl. Phys.* **45(7)**, 3023 (1974).
 - 103- Mitonneau, A., Martin, G.M., Mircea, A.; "Gallium Arsenide and Related Compounds", *Inst. Phys. Conf. Ser.* **33a**, 73 (1977).
 - 104- Martin, G.M., Bois, D.; "Topical Conf. on Characterization Techniques (Seattle)", *Proc. Electrochem. Soc.* **78**, 32 (1978).
 - 105- Hurtes, C., Boulou, M., Mitonneau, A., Bois, D.; *Appl. Phys. Lett.* **32**, 821 (1978).
 - 106- Fairman, R.D., Morin, F.J., Oliver, J.R.; "Gallium Arsenide and Related Compounds", *Inst. Phys. Conf. Ser.* **45**, 134 (1979).

-
- 107- Chantre, A., Vincent, G., Bois, D.; *Phys. Rev.* **B23**, 5335 (1981).
- 108- Haisty, R.W., Cronin, G.R.; "Physics of Semiconductors", ed. M. Hulin, Dunod, Paris, 1161 (1964).
- 109- Vasil'ev, A.V., Ippolitova, G.K., Omel'yanovskii, E.M., Ryskin, A.I.; *Sov. Phys. - Semicond.* **10**, 341 (1976).
- 110- Kaufmann, U., Ennen, H., Schneider, J., Wörner, R., Weber, J., Köhl, F.; *Phys. Rev.* **B25**, 5598 (1982).
- 111- Terao, H., Sunakawa, H., Ohata, K., Watanabe, H.; "Semi-Insulating III-V Materials", ed. S. Makram-Ebeid and B. Tuck, Shiva Publishing, Nantwich, UK, **54** (1982).
- 112- Kütt, W., Bimberg, D., Maier, M., Kraüttele, H., Köhl, F., Bauser, E.; *Appl. Phys. Lett.* **44**, 1078 (1984).
- 113- Akiyama, M., Karawada, Y., Kaminish, K.; *J. Crystal Growth* **68**, 39 (1984).
- 114- Mircea-Roussel, A., Martin, G.M., Lowther, J.E.; *Solid State Commun.* **36**, 171 (1980).
- 115- Litty, E., Leyral, P., Loualiche, S., Nouailhat, A., Guillot, G., Lannoo, M.; *Physica* **B117/118**, 182 (1983).
- 116- Hennel, A.M., Brandt, C.D., Pawlowicz, L.M., Ko, K.Y.; "Semi-Insulating III-V Materials (Hakone)", ed. H. Kukimoto e S. Miyazawa, North Holland/OHMSHA, Tokyo, 465 (1986).
- 117- Hennel, A.M., Brandt, C.D., Ko, K.Y., Lagowski, J., Gatos, H.C.; *J. Appl. Phys.* **62**, 163 (1987).
- 118- Clerjaud, B., Naud, C., Deveaud, B., Lambert, B., Plot-Chan, B., Bremond, G., Benjeddou, C., Gillot, G., Nouailhat, A.; *J. Appl. Phys.* **58(11)**, 4207 (1985).
- 119- Hobson, W.S., Pearton, S.J., Swaminathan, V., Jordan, A.S., Kanber, H., Kao, Y.J., Haegel, N.M.; *Appl. Phys. Lett.* **54(18)**, 1772 (1989).
- 120- Balasubramanian, S., Vikram, K.; *Semicond. Sci. Technol.* **7**, 1117 (1992).

-
- 121- Gladkov, P.S., Ozanyan, K.B.; *Phys. Stat. Sol. (a)* **108**, K125 (1988).
- 122- Clerjaud, B., Benjeddou, C., Guillot, G., Leyral, P., Deveaud, B., Lambert, B.; "Semi-Insulating III-V Materials (Kan-Nee-Ta)", ed. D.C. Look e J.C. Blakemore, Nantwich-Shiva, 484 (1984).
- 123- Hage, J., Niklas, J.R., Spaeth, J.M.; *J. Electron. Mater.* **a14**, 1051 (1985).
- 124- Hage, J., Niklas, J.R., Spaeth, J-M.; *Semicond. Sci. Technol.* **4**, 773 (1989).
- 125- Vasson, A-M., Vasson, A., Bates, C.A., Labadz, A.F.; *J. Phys. C: Solid State Phys.* **17**, L837 (1984).
- 126- En-Naqadi, M., Vasson, A., Vasson, A-M., Bates, C.A., Labdz, A.F.; *J. Phys. C: Solid State Phys.* **21**, 1137 (1988).
- 127- Vasson, A-M., Labadz, A.F., Tebbal, N., Vasson, A., Gavaix, A., Bates, C.A.; *J. Phys.: Condens. Matter.* **4**, 4565 (1992).
- 128- Vasson, A-M., Vasson, A., El-Metoui, M., Tebbal, N., Bates, C.A.; *J. Phys.: Condens. Matter.* **5**, 2553 (1993).
- 129- Görger, A., Meyer, B.K., Spaeth, J-M., Hennel, A.M.; *Semicond. Sci. Technol.* **3**, 832 (1988).
- 130- Rampton, V.W., Saker, M.K., Ulrici, W.; *J. Phys. C: Solid State Phys.* **19**, 1037 (1986).
- 131- Butler, N., Challis, L.J., Sahraoui-Tahar, M., Salce, B., Ulrici, W.; *J. Phys.: Condens. Matter.* **1**, 1191 (1989).
- 132- Katayama-Yoshida, H., Zunger, A.; *Phys. Rev.* **33(4)**, 2961 (1986).
- 133- Caldas, M.J., Figueiredo, S.K., Fazzio, A.; *Phys. Rev.* **B33(10)**, 7102 (1986).
- 134- Benjeddou, C., Crasemann, J.H., Guillot, G., Harreaux, C., Nouailhat, A., Schulz, H-J.; *J. Appl. Phys. C: Solid State Phys.* **20**, 2789 (1987).
- 135- Wysmolek, A., Hennel, A.M.; *Acta Phys. Pol.* **A75(1)**, 155 (1989).

-
- 136- Schulz, H.-J., Thied, M.; *J. Phys. C: Solid State Phys.* **21**, L1033 (1988).
 - 137- Cronin, G.R., Haisty, R.W.; *J. Electrochem. Soc.* **111**, 874 (1964).
 - 138- Ludwig, G.W., Woodbury, H.H.; *Solid State Phys.* **13**, 223 (1962).
 - 139- Kaufmann, U., Schneider, J.; *Appl. Phys. Lett.* **36**, 747 (1980).
 - 140- Stauss, G.H., Krebs, J.J., Lee, S.H., Swiggard, E.M.; *Phys. Rev.* **B22**, 3141 (1980).
 - 141- Krebs, J.J., Stauss, G.H.; *Phys. Rev.* **B26**, 2296 (1982).
 - 142- Krebs, J.J., Stauss, G.H.; *Phys. Rev.* **B15**, 17 (1977).
 - 143- Stauss, G.H., Krebs, J.J.; *Phys. Rev.* **B22**, 2050 (1980).
 - 144- Deveaud, B., Picoli, G., Lambert, B., Martinez, G.; *Phys. Rev.* **B29**, 5749 (1984).
 - 145- Krebs, J.J., Stauss, G.H.; *Phys. Rev.* **B16**, 971 (1977).
 - 146- Krebs, J.J., Stauss, G.H.; *Phys. Rev.* **B20**, 795 (1979).
 - 147- Kaufmann, U., Schneider, J.; *Adv. Electron Phys.* **58**, 81 (1982).
 - 148- Ulrici, W.; *Phys. Status Solidi* **B114**, K87 (1982).
 - 149- Blakemore, J.S., Johnson, S.G., Rahimi, S.; "Semi-Insulating III-V Materials (Evian)", ed. S. Makram-Ebeid and B. Tuck, Nantwich:Shiva, 172 (1982).
 - 150- Ridley, B.K., Arikian, M.C., Bishop, P.J., Hassan, M.F.M., Machado, W.V.; *J. Phys. C: Solid State Phys.* **15**, 6865 (1982).
 - 151- Look, D.C., Chaudhuri, S., Eaves, L.; *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1728 (1982).
 - 152- Martin, G.M., Mitonneau, A., Pons, D., Mircea, A., Woodard, D.W.; *J. Phys. C: Solid State Phys.* **13**, 3855 (1980).
 - 153- Nouailhat, A., Litty, F., Loualiche, S., Leyral, P., Guillot, G.; *J. Physique* **43**, 815 (1982).

-
- 154- Leyral, P., Litty, F., Loualiche, S., Nouailhat, A., Guillot, G.; *Solid State Commun.* **38**, 333 (1981).
- 155- Hennel, A.M., Szuszkiewicz, W., Balkanski, M., Martinez, G., Clerjaud, B.; *Phys. Rev.* **B23**, 3933 (1981).
- 156- Hennel, A.M., Martinez, G.; *Phys. Rev.* **B25**, 1039 (1982).
- 157- Guimarães, P.S.S., Duncan, K.R., Eaves, L., Stevens, K.W.H., Bowley, R.M., Portal, J.C., Cisowski, J., Skolnick, M.S., Stirland, D.J.; *J. Phys. C: Solid State Phys.* **18**, 1431 (1985).
- 158- Vanen, R.A., Kikoin, K.A., Messerer, M.A., Pervova, L. Ya; *Sov. Phys. Semicond.* **22(2)**, 255 (1988).
- 159- Vanen, R.A., Kikoin, K.A., Lyuk, P.A., Pervova, L. Ya; *Sov. Phys. Semicond.* **22(2)**, 155 (1988).
- 160- Kikoin, K.A., Lyuk, P.A., Pervova, L., Vanem, R.; *J. Phys. C: Solid State Phys.* **19**, 4561 (1986).
- 161- Simpson, J.A.L., Bates, C.A., Barrau, J., Brousseau, M., Thomas, V.; *Semicond. Sci. Technol.* **3**, 178 (1988).
- 162- Brugel, D., Bates, C.A.; *Semicond. Sci. Technol.* **2**, 501 (1987).
- 163- Ge, W.; *J. Luminescence* **40&41**, 403 (1988).
- 164- Deveaud, B., Lambert, B., Picoli, G.; *J. Appl. Phys.* **55(12)**, 4356 (1984).
- 165- Uihlein, Ch., Eaves, L.; *Phys. Rev.* **B26(8)**, 4473 (1982).
- 166- Eaves, L., Uihlein, Ch.; *J. Phys. C: Solid State Phys.* **15**, 6257 (1982).
- 167- Fujiwara, Y., Kita, Y., Tonami, Y., Nishino, T., Hamakawa, Y.; *Jpn. J. of Appl. Phys.* **25(3)**, L232 (1986).

-
- 168- Fujiwara, Y., Kita, Y., Tonami, Y., Nishino, T., Hamakawa, Y.; *Appl. Phys. Lett* **49(3)**, 161 (1986).
 - 169- Fujiwara, Y., Kojima, A., Nishino, T., Hamakawa, Y.; *J. Luminescence* **31-32**, 451 (1984).
 - 170- Barrau, J., Thanh, D.X., Brosseau, M., Brabant, J.C., Voillot, F.; *Solid State Commun.* **44(3)**, 395 (1982).
 - 171- Barrau, J., Voillot, F., Brosseau, M., Brabant, J.C., Poiblaud, G.; *J. Phys. C: Solid State Phys.* **14**, 3447 (1981).
 - 172- Bates, C.A., Brugel, D.; *Semicond. Sci. Technol.* **2**, 494 (1987).
 - 173- Schneider, J., Kaufmann, U., Wilkening, W., Baeumeler, M., Köhl, F.; *Phys. Rev. Lett.* **59(2)**, 240 (1987).
 - 174- Masterov, V.F., Shtel'makh, K.F., Barbashov, M.N.; *Sov. Phys. Semicond.* **22(4)**, 408 (1988).
 - 175- Averkiev, N.S., Gutkin, A.A., Krasikova, O.G.; *Sov. Phys. Semicond.* **23**, 44 (1989).
 - 176- van Gisbergen, S.J.C.H.M., Godlewski, M., Gregorkiewicz, T., Ammelaan, C.A.J.; *Phys. Rev.* **B44(7)**, 3012 (1991).
 - 177- Masterov, V.F., Mikhrin, S.B., Samorukov, B.E., Shtel'makh, K.F.; *Sov. Phys. Semicond.* **19(11)**, 1291 (1985).
 - 178- Masterov, V.F., Mikhrin, S.B., Shtel'makh, K.F.; *Sov. Phys. Semicond.* **18(4)**, 472 (1984).
 - 179- Masterov, V.F., Mikhrin, S.B., Samorukov, B.E., Shtel'makh, K.F.; *Sov. Phys. Semicond.* **17(7)**, 796 (1983).
 - 180- Kühn, G., Hein, M., Wartewig, S.; *Phys. Stat. Sol.* **41**, K13 (1977).
 - 181- Title, R.S.; *J. Appl. Phys.* **40(12)**, 4902 (1962).
 - 182- Segsa, K.H., Spenke, S.; *Phys. Stat. Sol.* **(a)27**, 129 (1975).

-
- 183- Masterov, V.F., Mikhrin, S.B., Samorukov, B.E., Shtel'makh, K.F.; *Sov. Phys. Semicond.* **19**(11), 1291 (1985).
 - 184- deWit, M., Estle, T.L.; *Phys. Rev.* **132**, 195 (1963).
 - 185- Ohsawa, J., Lee, P.Z., Wieder, H.H., Migitaka, M.; *J. Appl. Phys.* **5B**, L877 (1991).
 - 186- Gray, M.L., Peterson, L., Tang, R-S., Saban, S.B., Blakemore, J.S.; *J. Appl. Phys.* **73**(7), 3319 (1993).
 - 187- Wysmolek, A., Tryc, R., Bozek, R., Hennel, A.M.; *Acta Phys. Pol.* **A82**(5), 911 (1992).
 - 188- Görger, A., Spaeth, J-M.; *Semicond. Sci. Technol.* **6**, 800 (1991).
 - 189- Leyral, P., Charreaux, C., Guillot, G.; *J. Luminescence* **40-41**, 329 (1988).
 - 190- Pressel, K., Bohnet, G., Rückert, G., Dörnen, A., Thonke, K.; *J. Appl. Phys.* **71**(11), 5703 (1992).
 - 191- Godlewski, M., Hennel, A.M.; *Phys. Status Solidi* **b88**, K11 (1978).
 - 192- Wasik, D., Baj, M.; *Acta Phys. Pol.* **A71**(3), 345 (1987).
 - 193- Wasik, D., Baj, M., Hennel, A.M.; *Phys. Rev.* **B34**(6), 4099 (1986).
 - 194- Ennen, H., Kaufmann, U., Schneider, J.; *Solid State Commun.* **34**, 603 (1980); *Appl. Phys. Lett.* **38**(5), 355 (1981)..
 - 195- Deveaud, B., Lambert, B., Auvray, P., Hennel, A.M., Clerjaud, B., Naud, C.; *J. Phys. C: Solid State Phys.* **19**, 1251 (1986).
 - 196- Kaufmann, U., Schneider, J.; *Solid State Commun.* **25**, 1113 (1978).
 - 197- Lang, D.V., Logan, R.A.; *J. Electron. Mater.* **4**, 1053 (1975).
 - 198- Queisser, R.J., Fuller, S.S.; *J. Appl. Phys.* **37**, 4895 (1966).
 - 199- Roush, R.A., Stoudt, D.C., Mazzola, M.S.; *Appl. Phys. Lett.* **62**(21), 2670 (1993).

-
- 200- Choi, C.T., Kim, B.H., Jung, Y.J., Lee, B.C., Lee, K.H., Lee, H.J.; *J. Appl. Phys.* **65**(12), 4795 (1989).
- 201- Nilsson, S., Samuelson, L.; *Solid State Commun.* **67**(1), 19 (1988).
- 202- Avekiev, N.S., Gutkin, A.A., Osipov, E.B., Sedov, V.E., Tsatsul'nikov, A.F.; *Sov. Phys. Solid State* **30**(5), 841 (1988).
- 203- Tin, C.C., Teh, C.K., Weichman, F.L.; *J. Appl. Phys.* **63**(2), 355 (1988).
- 204- Tin, C.C., Teh, C.K., Weichman, F.L.; *J. Appl. Phys.* **62**(6), 2329 (1987).
- 205- Gislason, H.P., Monemar, B., Wang, Z.G., Uihlein, Ch., Liu, P.L.; *Phys. Rev.* **B32**(6), 3723 (1985).
- 206- Wang, Z.G., Gislason, H.P., Monemar, B.; *J. Appl. Phys.* **58**(1), 230 (1985).
- 207- Holtz, P.O., Zhao, Q.X., Monemar, B.; *Phys. Rev.* **B36**(9), 5051 (1987).
- 208- Moore, W.J., Henry, R.L., Saban, S.B., Blakemore, J.S.; *Phys. Rev.* **B46**(11), 7229 (1992).
- 209- Gislason, H.P., Wang, Z.G., Monemar, B.; *J. Appl. Phys.* **58**(1), 240 (1985).
- 210- Fuller, S.S., Wolfstirn, K.B., Allison, H.W.; *J. Appl. Phys.* **38**, 2873 (1967).
- 211- Sturge, M.D.; *Solid State Phys.* **20**, 91 (1967).
- 212- Anderson, P.W.; *Phys. Rev. Lett.* **34**, 953 (1975).
- 213- Horta, R.O.P., "Níveis de Impurezas em GaAs e $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ ", Tese de Doutorado, IFUSP, (1992).
- 214- Look, D.C., *Semiconductors and Semimetals*, Vol. **38** (R.K. Wilardson and A.C. Beers, Eds), pg. 91. Academic Press, New York.
- 215- Mota, R., Fazzio, A., *International Journal of Quantum Chemistry: Quantum Chemistry Symposium* **21**, 73-78 (1987).
- 216- Caldas, M., Fazzio, A., Zunger, A., *Phys. Rev.* **B29**, 599 (1984).

- 217- Van de Walle, C.G., "Hydrogen in Semiconductors", in *"Semiconductors and Semimetals"*, ed. J.I. Pankove and N.M. Johnson, Academic Press, New York, Vol. 34, 585 (1991).
- 218- Bunin, M.A., Matveev, Yu., A., Petrov, N.A., Sukhetskii, Yu., V.; *Sov. Phys. Semicond.* 17, 1291 (1983).
- 219- Kikoin, K.A., Fleurov, V.N., *"Transition Metal Impurities in Semiconductors"*, World Scientific, Singapore, (1994).
- 220- Van de Walle, C.G., "Hydrogen in Semiconductors", in série *"Semiconductors and Semimetals"*, ed. J.I. Pankove and N.M. Johnson, Academic Press, New York, Vol. 34, 585 (1991).